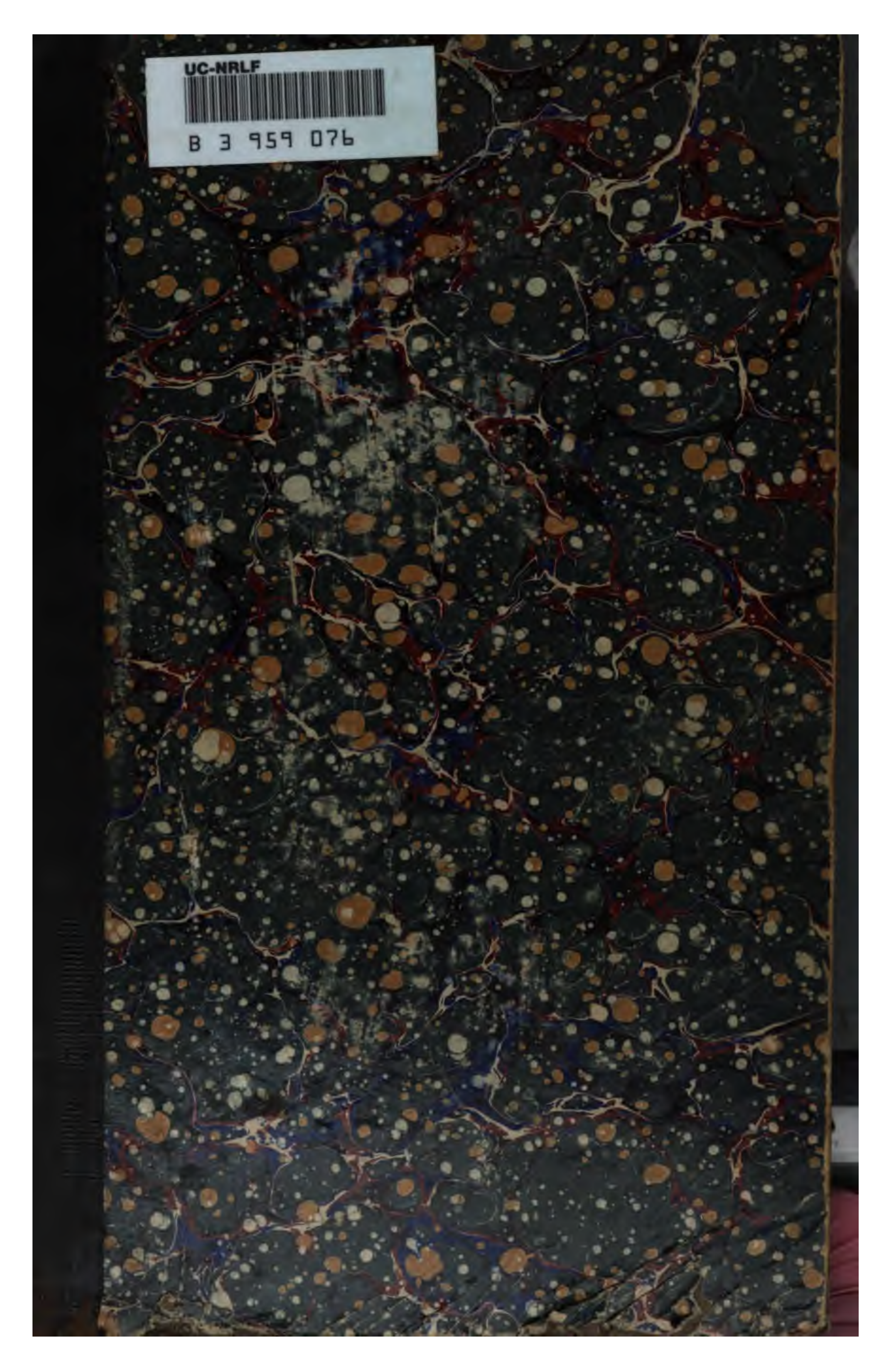
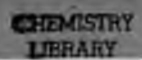
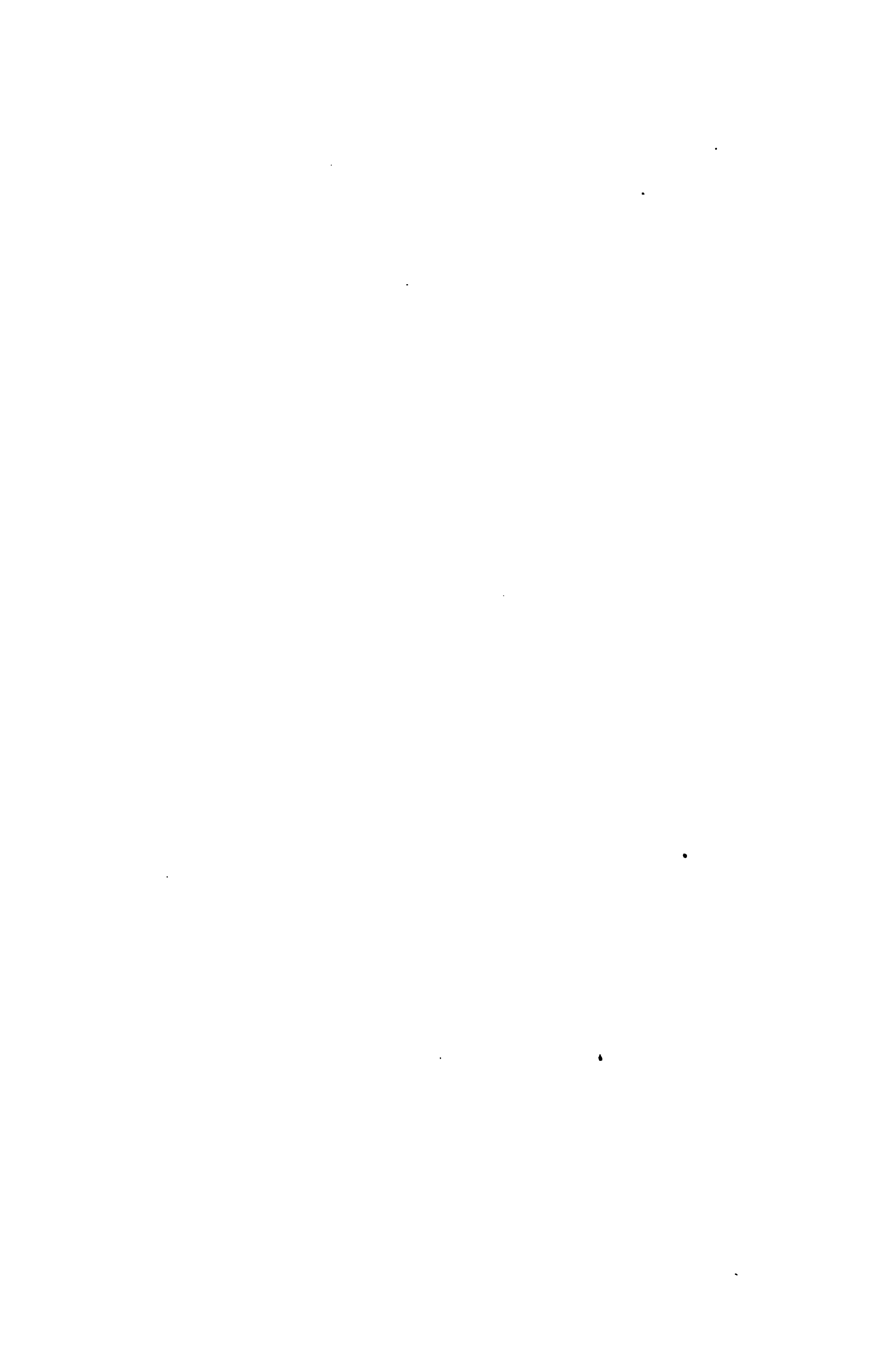



CHEMISTRY
LIBRARY







Band XXX. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 7. März 1902. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.50.

Inhalt.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Josef Schmidt, Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte. (14. Februar 1902.)
A. Hantzsch, Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten. (22. Februar 1902.)
E. Voegelen, Über Germaniumwasserstoff. (22. Februar 1902.)
J. Rubenbauer, Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron. (22. Februar 1902.)
A. Hantzsch, Zur Deutung gewisser Modifikationen von Metallhydraten. (22. Februar 1902.)
W. O. Rabe, Über die Löslichkeit analoger Salze. (22. Februar 1902.)

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein gröſserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von auſsereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Dreissigster Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1902.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 7. März 1902.

Heft 2.

Ausgegeben am 3. April 1902.

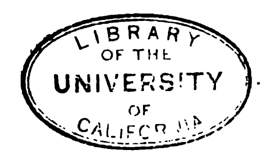
Heft 3.

Ausgegeben am 16. April 1902.

Heft 4.

Ausgegeben am 9. Juni 1902.

Litteraturübersicht.



Einige Messungen an Gasketten.

Von

VINCENT CZEPINSKI.

Mit 2 Figuren im Text.

Herr E. BOSE[1] hat bekanntlich für die E.M.K. der Wasserstoff—Sauerstoffkette einen bedeutend höheren Wert, als 1.08 Volt, gefunden. Durch eingehende Diskussion seines umfassenden Beobachtungsmateriales gelangt BOSE zu dem Resultate, dafs als obere Grenze für die E.M.K., die dem reversiblen Prozess der Wasserbildung zukommt, bei einem Gasdruck von 760 mm und einer Temperatur von 25°, 1.1542[2] Volt anzunehmen sei.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. R. LORENZ war ich im Sommer des Jahres 1900 mit Messungen der E.M.K. von Gaskonzentrationsketten vom Typus: Wasserstoff unter Druck P, verdünnte Schwefelsäure, Wasserstoff unter Druck p, beschäftigt. Zur Prüfung des zu diesem Zwecke konstruierten Gefäfses auf Dichtigkeit wurde in demselben auch die Wasserstoff—Sauerstoffkette aufgebaut und die E.M.K. dieser Kette gemessen, wobei man auf einen Wert von 1.12 Volt bei 25° und Atmosphärendruck stiefs.

Da ich mich gezwungen sah in die Praxis einzutreten noch lange bevor diese Messungen abgeschlossen waren, so habe ich bis auf weiteres von der Veröffentlichung der Resultate dieser Messungen abgesehen in der guten Absicht, dieselben bei der ersten Gelegenheit wiederum aufzunehmen und abzuschliefsen. Die Gelegenheit dazu hat sich aber bis jetzt leider nicht geboten und da

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), Heft 6, S. 701.
[2] *Zeitschr. Elektrochem.* **7** (1901), Heft 48, S. 673.

die Gröfse der E.M.K. der Wasserstoff — Sauerstoffkette von grofser Bedeutung in der Elektrochemie ist, so habe ich mich nunmehr entschlossen, die wenigen während einer zweimonatlichen Untersuchung erzielten Resultate zu veröffentlichen, insbesondere, da dieselben mit genauen und umfassenden Untersuchungen von E. Bose, denselben Gegenstand betreffend, durchaus im Einklang sind.

Übrigens sei auch darauf hingewiesen, dafs ich bereits im Februar dieses Jahres über den Gegenstand der vorliegenden Arbeit in der Sitzung der russischen Chemischen Gesellschaft kurz berichtete.[1]

I. Wasserstoff—Sauerstoffkette.

Wie bereits erwähnt, wurde ursprünglich die Messung von Gaskonzentrationsketten beabsichtigt. Zu diesem Zwecke sollte ein Gefäfs konstruiert werden, dessen Form eine möglichst vollständige

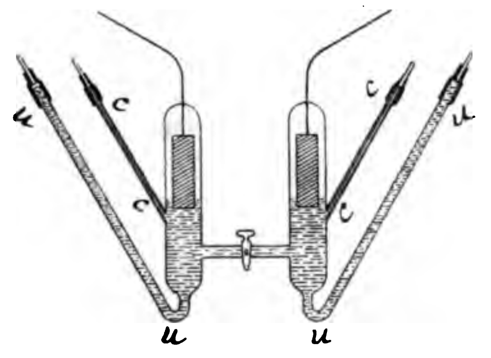


Fig. 1.

Trennung des Anoden- und Kathodenraumes herbeiführte und eine genügende Dichtigkeit in Bezug auf die umgebende Luft gewährte. Es handelte sich also um die Beseitigung der Depolarisation, welche bei derartigen Messungen die Ursache der Hauptfehler ist. Von verschiedenen Gefäfsen, welche konstruiert und ausprobiert wurden, hat sich am besten die in Fig. 1 dargestellte Form bewährt.

Das Gefäfs bestand aus zwei vertikalen cylindrischen Schenkeln, ca. 13 cm hoch und mit einem inneren Durchmesser von ca. 2 cm. Oben wurden die Schenkel abgerundet und dicht zugeschmolzen.

---

[1] *Journ. d. russ. Chem. Ges.*, Februar 1901, Sitzungsprotokolle.

Unten lief jeder Schenkel in ein nach oben umgebogenes Glasrohr *uu* mit einem inneren Durchmesser von ca. 2 mm hinaus. Ausserdem war an jedem Schenkel seitlich eine Kapillare *cc* angebracht. Die beiden Schenkel kommunizierten unten mit Hilfe eines horizontalen Verbindungsrohres, ca. 6 cm lang und mit einem inneren Durchmesser von ca. 0.8 cm. In der Mitte war dieses Verbindungsrohr mit einem Glashahn versehen. Die beiden oben erwähnten Kapillaren mündeten in die Schenkel, etwas über dem Kommunikationsrohr. Die oberen Enden dieser Kapillaren befanden sich in derselben Höhe, wie die oberen Enden der unteren Auslaufröhre *uu*, und ragten etwas über die oberen Enden der Schenkel hinaus. Auf die Enden der Kapillaren sowie der Auslaufröhre wurden dickwandige Kautschukschläuche aufgesetzt, welche gewöhnlich dicht mit Glasstöpseln verschlossen waren.

Die Elektroden bestanden aus Platinblechen, 5 cm lang, 1.5 cm breit und ca. 0.1 mm dick. Dieselben wurden in der bekannten KURLBAUM'schen Flüssigkeit platiniert, darauf im warmen destillierten Wasser umgerührt, in eine 0.1 *n* H_2SO_4-Lösung von ca. 50° C. Temperatur in einem Becherglase eingetaucht und kurz geschlossen ca. 10 Stunden stehen gelassen. Das Einschmelzen der auf diese Weise präparierten Platinelektroden in die beiden Schenkel des Gefäſses geschah mit groſser Vorsicht, so daſs dabei die mit Platinmohr bedeckte Oberfläche der Elektroden weder mit der Hand, noch mit der Gebläseflamme in Berührung kam.

Das Gefäſs wurde mit dem vorher gut ausgekochten Elektrolyten — 0.1 *n* H_2SO_4-Lösung — gefüllt. Zum Füllen öffnete man die beiden Kapillaren, kippte das ganze Gefäſs um und tauchte das Ende einer Kapillare in den noch heiſsen Elektrolyten, welcher sich in einem Becherglase befand. Es wurde dann bei offenem Hahn des Kommunikationsstückes am anderen Kapillarrohr, welches zu diesem Zwecke mit einem längeren Kautschukschlauch versehen war, so lange angesaugt, bis aus dem Ende dieser Kapillare die Flüssigkeit herauszuflieſsen begann. Darauf schloſs man diesen Kautschukschlauch mit Hilfe eines Quetschhahnes zu und saugte am Kautschukschlauch, welcher am umgebogenen Schenkelrohr *uu* angebracht war, bis das Kommunikationsrohr mit dem Elektrolyten gefüllt war. Man drehte den Hahn des Kommunikationsrohres zu und saugte weiter am Kautschukschlauch des umgebogenen Schenkelrohres auf der anderen Seite bei einer etwas nach vorne geneigten Stellung des ganzen Gefäſses, bis die Flüssigkeit aus diesem um-

gebogenen Schenkelrohre herauszufliefsen begann. Darauf schlofs man die Kautschukschläuche der Kapillare und des Schenkelrohres auf dieser Seite zu, drehte das Gefäfs um und wiederholte genau dieselbe Manipulation mit der anderen Hälfte des Gefäfses. Auf diese Weise konnte man die beiden Schenkel mit dem Elektrolyten füllen und die Luft bis auf die letzte Blase daraus entfernen. Bei dieser ganzen Procedur wurde die gröfste Aufmerksamkeit darauf verwandt, dafs kein Luftbläschen im Kommunikationsrohr stecken blieb.

Die beiden Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) wurden durch Elektrolyse einer verdünnten H_2SO_4-Lösung hergestellt. Der Elektrolysator bestand aus zwei Bechergläsern von je $^1/_2$ Liter Inhalt, welche mittels eines Hebers kommunizierten. In die beiden Gläser kamen Pukal'sche Thonzellen hinein, welche mit dem Elektrolyten bis zum Rande gefüllt und mit Gummipfropfen dicht verschlossen waren. Die Gummipfropfen waren zweifach durchbohrt. Durch die eine Bohrung war das Gasableitungsrohr hindurchgesteckt, durch die andere ein Glasrohr, in welches ein Platinblech eingeschmolzen war. Die beiden Thonzellen waren bis zu ihrem oberen Rande mit dem Elektrolyten umgeben und die Gummipfropfen waren noch mit Paraffin übergossen. Durch diese Konstruktion des Elektrolysators war die Beimischung des Wasserstoffs zum Sauerstoff und umgekehrt während der Elektrolyse so gut wie ausgeschlossen.

Vor der Einführung der Gase in das bereits beschriebene zur Messung der Gaskette konstruierte Gefäfs elektrolysierte man während einer halben Stunde, um die Luft aus den Thonzellen zu verdrängen. Dafs während dieser Zeit die Luft bis auf die letzten Spuren aus den Thonzellen und Gasableitungsröhren verdrängt war, überzeugte man sich dadurch, dafs man aus dem Elektrolysator einige Kubikcentimeter Wasserstoff in die Gasbürette einführte und über Palladiummohr hinüberleitete, wobei das Gas ohne jeglichen Rückstand aufgenommen wurde.

Die Füllung des zur Messung der Wasserstoff-Sauerstoffkette konstruierten Gefäfses mit diesen Gasen geschah in folgender Weise: Man verband das Kapillarrohr *cc* des einen Schenkels des Gefäfses bei der normalen Stellung desselben mit dem Gasableitungsrohr — etwa mit Wasserstoffableitungsrohr — des Elektrolysators und öffnete gleichzeitig das nach oben umgebogene Glasrohr *uu* desselben Schenkels. Der Wasserstoff stieg dann in Blasen in den oberen Teil des Schenkels und verdrängte daraus die Flüssigkeit, welche

tropfenweise aus dem nach oben umgebogenen Glasrohr *uu* herausflofs. Nachdem ca. $^9/_{10}$ der Platinelektrode mit Wasserstoff umgeben waren, wurde der Kautschukschlauch des Kapillarrohres, mit den Fingern gequetscht, von dem Wasserstoffableitungsrohr des Elektrolyseurs gelöst und mit Glasstöpsel dicht verschlossen. Das Kapillarrohr blieb dabei immer bis zu einer kleinen Strecke, welche Wasserstoffgas enthielt, mit dem Elektrolyten gefüllt. Das nach oben umgebogene Glasrohr *uu*, welches mit dem Elektrolyten bis zum Rande gefüllt war, wurde ebenfalls mit Glasstöpsel dicht verschlossen.

Die Füllung des anderen Schenkels des Gefäfses mit dem Sauerstoff geschah in ähnlicher Weise.

Die auf die eben beschriebene Weise aufgebaute Wasserstoff-Sauerstoffkette kam in einen Thermostaten, welcher mit einem Ostwald'schen Gaszuflufsrohr, mit Toluol gefüllt, versehen war. Der Rührer des Thermostaten bestand aus einem Flügelrad und wurde mittels eines Elektromotors angetrieben.

Die Messung der elektromotorischen Kraft geschah durch Kompensation. Als Mefsinstrument diente ein Spiegelgalvanometer von Thomson-Szymanski, dessen Empfindlichkeit bei dem Skalenabstand von ca. 2 m so grofs war, dafs 1 mm Ausschlag einer Stromstärke von ca. 10^{-9} Ampère entsprach.

Zur Kompensation diente ein kleiner Akkumulator, dessen elektromotorische Kraft nach jeder Messung mit Hilfe eines Weston-Elementes kompensiert wurde, welches seinerseits von Zeit zu Zeit mit einem Normal-Clark von der Reichsanstalt verglichen wurde. Der Akkumulator wurde durch einen Widerstand von 20000 Ohm geschlossen. Dieser Widerstand bestand aus drei hintereinander geschalteten Widerstandskästen (10000, 9000 und 1000 Ohm), welche derart angeordnet waren, dafs man die Abzweigungen bis zu 0.0001 Volt haben konnte.

Das Schliefsen des Akkumulators durch den Mefswiderstand und das Einschalten der Kette oder des Weston-Elementes in den Galvanometerkreis geschah mittels der entsprechenden Wippen. Das Galvanometer war an die mittleren Klemmen eines Kommutators angeschlossen, so dafs die kleinen Ausschläge an der Grenze der Kompensation noch kommutiert werden konnten. Der Galvanometerwiderstand betrug 4000 Ohm.

Die erste Ablesung der elektromotorischen Kraft wurde $^1/_4$ Stunde nach dem Einsetzen der Kette in den Thermostaten gemacht. Die

übrigen Ablesungen geschahen in unregelmäſsigen Zeitintervallen. Während der Ablesung wurde jedesmal der Hahn des Kommunikationsrohres geöffnet, um die Verbindung zwischen den beiden Gasräumen herzustellen.

Hier folgen die Ablesungen in der Reihenfolge, in welcher dieselben gemacht wurden. (Tab. 1.)

Tabelle 1.

Datum 1900	Zeit der Ablesung	Elektromotorische Kraft in Volt	Temperatur ° C.
4. Juli	5h 10′ nachmittags	1.0298	26.0
4. „	5h 50′ „	1.0480	26.1
5. „	9h 25′ morgens	1.0844	26.0
5. „	12h 0′ „	1.0900	26.0
5. „	4h 10′ nachmittags	1.0978	25.9
5. „	6h 15′ „	1.0987	26.1
6. „	9h 30′ morgens	1.1019	26.2
6. „	2h 0′ nachmittags	1.1025	26.0
6. „	4h 15′ „	1.1029	26.2
9. „	4h 20′ „	1.1089	25.9
11. „	9h 50′ morgens	1.1134	26.0
11. „	5h 54′ nachmittags	1.1156	26.0
12. „	9h 40′ morgens	1.1163	26.0
13. „	2h 0′ nachmittags	1.1185	26.0
14. „	9h 10′ morgens	1.1189	26.1
15. „	10h 30′ „	1.1190	26.1
16. „	11h 50′ „	1.1201	26.0
17. „	3h 20′ nachmittags	1.1198	26.0
18. „	11h 10′ morgens	1.1202	26.0

Somit ist nach diesen Messungen der maximale Wert der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette rund 1.12 Volt bei 26° C. und bei einem etwas über eine Atmosphäre hinausgehenden Druck. Derselbe Wert ergiebt sich aus der Beobachtungsreihe von E. Bose, welcher in seiner ersten bereits citierten Mitteilung über die Knallgaskette angeführt ist. Schlieſslich genau denselben Wert hat Wilsmore[1] gelegentlich einer Untersuchung über Elektroden-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291—332.

potentiale gefunden. Später ist es Bose[1] gelungen, durch elektrolytisches Beladen der Elektroden mit Gasen noch höhere Werte zu erreichen.

Stimmen solcherart nunmehr drei unabhängig von einander ausgeführte Messungen der Knallgaskette in Hinsicht auf einen höheren Wert der E.M.K. derselben, als früher angenommen wurde, in befriedigender Weise überein, so kann das gleiche nicht behauptet werden in Rücksicht auf die Erklärung für diesen Befund.

Bose sieht in diesen hohen Werten der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette nicht die freie Bildungsenergie des Wassers, sondern vielmehr die Änderung der freien Energie bei einem komplizierteren Vorgange. Bose[2] nimmt nämlich an, dafs an der Sauerstoffelektrode Nebenreaktionen vor sich gehen, welche zur Bildung solcher Stoffe, wie Wasserstoffhyperoxyd und Überschwefelsäure, führen. Diese Stoffe drücken dann dem Sauerstoff ein höheres Oxydationspotential auf.

Für diese Annahme spricht auch ferner der Befund Wilsmore's, dem es gelang, nach langandauernder Beobachtungszeit mit Jodkaliumstärke in der That an der Sauerstoffelektrode die Anwesenheit eines Oxydationsmittels in sehr geringen Spuren nachweisen zu können; hingegen stellt sich gegen die Annahme von Bose das Bedenken, das er selbst hervorhebt, dafs Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Platinmohr nicht existenzfähig sei, sowie der Umstand, dafs das Wasserstoffsuperoxydpotential viel kleiner als dasjenige des Sauerstoffpotentials ist. Mithin müfste also vielleicht das entstehende, das Potential beeinflussende Nebenprodukt in einem andern Oxydationsmittel gesucht werden.

Von den anderen Oxydationsmitteln könnten Ozon oder Überschwefelsäure in Frage kommen. Die Bildung dieser Stoffe ist aber unter den Bedingungen, unter welchen Bose und der Unterzeichnete gearbeitet haben, ausgeschlossen. Dem Unterzeichneten scheinen diese Annahmen von Bose zur Erklärung des hohen Wertes der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette nicht erforderlich zu sein. Wenn man berücksichtigt, dafs derartige Messungen in sehr hohem Grade durch die depolarisierende Wirkung des im Elektrolyten gelösten Luftsauerstoffs, sowie durch die Gasdiffusion, beeinflufst werden, so wird man leicht begreifen, warum frühere Forscher,

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.*, Jahrg. VII, 48, 672.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.*, Jahrg. VII, 58, 817—821.

welche sich mit der Knallgaskette beschäftigen, zu niedrige Werte für die elektromotorische Kraft derselben erzielten.

Die Arbeiten von Professor R. Lorenz und seinen Schülern über die Elektrolyse geschmolzener Salze haben gezeigt, daſs die Erscheinungen des Faraday'schen Gesetzes und der Stromausbeute, sowie die Gröſse der Polarisation in höchstem Maſse von der Diffusion der abgeschiedenen Gase und Dämpfe abhängig sind. Bei allen früheren Untersuchungen über die Knallgaskette war die Diffusion der Gase, sowie die Lokalaktion zwischen Luftsauerstoff und Wasserstoff, keinesfalls ausgeschlossen. Beides sind irreversible Vorgänge und mit einer Abnahme der freien Energie bezw. Zunahme der gebundenen Energie verbunden. Beide wirken auch sehr verzögernd auf die Einstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen den Gasen und Elektroden. Es war daher im Voraus zu erwarten, zu einem höheren Wert für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette zu gelangen, wenn man bei Zusammenstellung derselben dafür sorgte, daſs beide obengenannten irreversiblen Vorgänge nach Möglichkeit ausgeschlossen waren. Der Temperaturkoëffizient dieser gröſseren elektromotorischen Kraft müſste dann entsprechend kleiner sein, als derjenige, welcher von Fr. Smale gefunden wurde. Die Bestimmung dieses Temperaturkoëffizienten bietet noch insbesondere Interesse, als man dann in der Lage ist, die Wärmetönung des Vorganges zu berechnen. Aus Vergleich der so berechneten Wärmetönung mit derjenigen der Wasserbildung könnte man darauf schlieſsen, ob irgend welche Nebenreaktionen noch dabei stattfinden.

II. Konzentrationskette mit Wasserstoff unter verschiedenen Partialdrucken an den Elektroden.

Wenn eine Elektrode mit zwei Gasen beladen ist, die so beschaffen sind, daſs das eine elektromotorisch wirksam ist, das andere aber elektromotorisch total indifferent, und wenn die Bedingung erfüllt ist, daſs die beiden Gase unter dem Einfluſs des Platinmohrs keine chemische Reaktion einzugehen im stande sind, dann ist das in diesem Falle entstehende Potential nur dem einen Stoffe zuzuschreiben, der andere wirkt ausschlieſslich als Verdünnungsmittel, den Partialdruck des einen herabsetzend. Die so entstehenden Potentiale können den Namen Verdünnungspotentiale erhalten, und Ketten, welche aus derartigen Elektroden zusammengesetzt sind, kann man als Gaskonzentrationsketten oder Partialdruckketten bezeichnen.

Mischt man z. B. Wasserstoff mit einem chemisch, wie elektromotorisch indifferenten Gase und stellt eine solche Elektrode in Schwefelsäure einer reinen Wasserstoffelektrode gegenüber, so mufs die so erhaltene Kette sich nach der bekannten thermodynamischen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}$$

berechnen lassen, in der P den Gasdruck des reines Wasserstoffs, p den Partialdruck des verdünnten Wasserstoffs bedeutet.

Wie ersichtlich ist, handelt es sich also zur Herstellung von Gaskonzentrationsketten nur darum, einen Stoff ausfindig zu machen, der elektromotorisch wie chemisch indifferent ist. Als elektromotorisch wirksames Gas wurde Wasserstoff gewählt. Die Bedingung, einen gegen Wasserstoff chemisch indifferenten Körper zu finden, wäre leicht zu erfüllen, viel schwieriger war es, einen solchen zu finden, der elektromotorisch indifferent ist. Körper wie Stickstoff, Kohlenoxyd u. a. mufsten bald als viel zu verdächtig, eine elektromotorische Wirksamkeit zu besitzen, aufgegeben werden. Nach längerem Suchen fand sich der gewünschte Körper in dem Methan. Es wurden daher Gaskonzentrationsketten von der Form:

$$Pt \mid H_2 + CH_4 \mid H_2SO_4 \mid H_2 \mid Pt$$

untersucht.

Dieselben wurden in dem genau gleichen Gefäfse, wie obige Knallgaskette, gemessen.

Als Elektrolyt diente 0.1 n H_2SO_4-Lösung. Die eine Elektrode war mit reinem Wasserstoff unter Atmosphärendruck umgeben, die andere mit einem Gemisch von Wasserstoff und chemisch reinem Methan. Der partielle Druck des Wasserstoffs variierte in diesem Gemisch von 0.1—0.004 Atmosphären.

Das chemisch möglichst reine Methan wurde auf folgende Weise dargestellt.

Ein Gemisch, bestehend aus 1 Teil essigsaurem Natron und 4 Teilen Natronkalk, wurde in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase auf einem Kohlenofen der trockenen Destillation unterworfen. Um die Retorte vor Springen zu schützen, wurde dieselbe vorher mit einem Gemisch aus Thon und Sand in einer ziemlich dicken Schicht von aufsen beschmiert und während einiger Tage bei einer Temperatur von ca. 50° C. gut getrocknet. In einer mit einer

derartigen Hülle versehenen Retorte kann man mehrere Destillationen bei einer Temperatur von ca. 600° C. ausführen.

Bekanntlich entstehen bei der hier in Frage kommenden komplizierten Reaktion mit dem Hauptprodukte Methan auch Aceton, Äthylen und Wasserstoff und zwar in um so gröfseren Mengen, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher man destilliert. Um möglichst wasserstofffreies Methan zu erhalten, mufs man die trockene

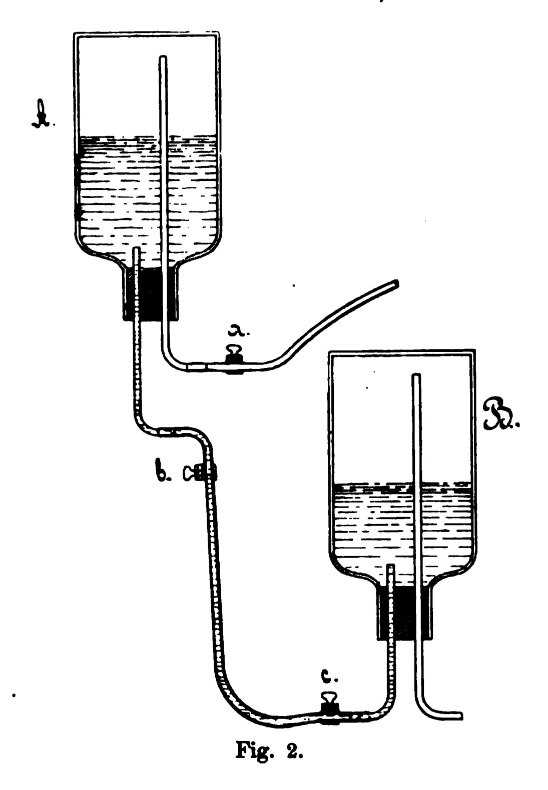


Fig. 2.

Destillation auf einem Kohlenofen vornehmen. Mit Hilfe der Teklubrenner kann man die hierbei erforderliche Temperatur (ca. 600° C.) nicht erreichen.

Das aus der Retorte entweichende Gasgemisch wurde zuerst in einem grofsen Gasometer gesammelt, wobei demselben eine mit Wasser gefüllte Waschflasche behufs Auffangen der bei der Reaktion entweichenden Acetondämpfe vorgeschaltet wurde.

Da die gewöhnlichen Gasometer auf die Dauer nicht dicht genug halten, so wurde das Gas zur weiteren Aufbewahrung in eine ca. 10 Liter fassende umgestülpte Mariotte'sche Flasche *A* (Fig. 2)

übergeführt, welche vorher mit gut ausgekochtem destillierten Wasser gefüllt war. Zwischen dieser MARIOTTE'schen Flasche und dem Gasometer wurden zwei Waschflaschen mit rauchender Schwefelsäure zum Auffangen des Äthylens, eine Waschflasche mit konzentrierter Kalilauge zum Auffangen der Kohlensäure und ein LUNGE'sches Zehnkugelrohr mit stark alkalischer Pyrogallollösung zum Auffangen des Sauerstoffs eingeschaltet. Die MARIOTTE'sche Flasche war mit einem zweifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. Durch die beiden Bohrungen des Kautschukpfropfens waren zwei Glasrohre hindurchgesteckt, von denen das eine bis zum Boden der Flasche reichte, das andere nur etwas in das Innere derselben hineinragte. Der Kautschukpfropfen war mit einem Draht fest an den Hals der Flasche gebunden und sorgfältig mit Paraffin vergossen. Die MARIOTTE'sche Flasche *A* kommunizierte, wie die Fig. 2 zeigt, mittels eines Kautschukschlauches mit einer zweiten Flasche *B*.

Um die Luft aus den Waschflaschen und dem Zehnkugelrohr zu verdrängen, wurde das Gas aus dem Gasometer durch dieselben während einer halben Stunde in langsamem Strome geleitet. Darauf wurde die MARIOTTE'sche Flasche *A* mittels des Kautschukschlauches *a*, welcher ebenfalls mit ausgekochtem destillierten Wasser voll gefüllt war, mit dem Zehnkugelrohr in Verbindung gesetzt, sämtliche Schraubenquetschhähne *a*, *b*, *c* etwas gelöst und das Gas durch alle Waschapparate hindurchgeprefst. Das Gas wurde in einem ganz langsamen Strome geleitet, um eine vollkommene Absorption des Äthylens, Sauerstoffs und der Kohlensäure in den Waschflaschen zu erreichen. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde mit Hilfe der Schraubenquetschhähne reguliert.

Nachdem sich auf diese Weise 8—9 Liter Methan in der MARIOTTE'schen Flasche *A* gesammelt hatten, wurde dieselbe mittels der Schraubenquetschhähne *a* und *b* verschlossen, das Ende des Kautschukschlauches *a* mit den Fingern zusammengeprefst, vom Zehnkugelrohr weggelöst und sofort in einen mit Wasser gefüllten Cylinder eingetaucht. Unter dem Wasser wurde noch das Ende des Kautschukschlauches mittels eines Quetschhahnes zusammengeprefst.

Eine quantitative Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{rl} 98.8\% & CH_4 \\ 0.4\% & H_2 \\ 0.8\% & N_2 \end{array}\right\} \text{ in Volumprozenten.}$$

Der Wasserstoff wurde aus der Volumverminderung infolge einer mehrmaligen Überführung von einigen Kubikcentimetern Gas über Palladiummohr bei 70—80° C. in üblicher Weise bestimmt. Das vom Wasserstoff befreite Gas wurde dann mit einem entsprechenden Volum Luft versetzt, in eine Hempel'sche Explosionspipette über Quecksilber gebracht und dort verknallt. Aus dem Volum der dabei entstandenen Kohlensäure ergab sich das Volum des Methans. Stickstoff wurde als Differenz bestimmt.

Derartige Gasanalysen wurden von Zeit zu Zeit wiederholt, um sicher zu sein, dafs das Methan sich in der Mariotte'schen Flasche *A* mit Luft nicht vermischt hat.

Diese Gasanalysen zeigten, dafs die Aufbewahrung der Gase in den Mariotte'schen Flaschen, wie eben beschrieben wurde, eine durchaus sichere ist, denn erst nach mehreren Wochen liefs sich eine geringe Veränderung in der prozentischen Zusammensetzung des Gases feststellen.

Um Wasserstoff von einem bestimmten partiellen Druck zu bekommen, wurden zu dem Methan in der Mariotte'schen Flasche *A* ganz bestimmte Volumina elektrolytisch hergestellten Wasserstoffs beigemischt, so dafs man allmählich von einem Gasgemisch mit 0.4% Wasserstoff zu einem Gasgemisch mit 1% Wasserstoff überging. Behufs einer genauen Feststellung des partiellen Druckes des Wasserstoffs wurde vor Zusammenstellung der Konzentrationskette im Gefäfs (Fig. 1) jedesmal noch der Wasserstoffgehalt durch Hinüberleiten von einigen Kubikcentimetern des Gasgemisches über Palladiummohr bestimmt.

Das Palladiummohr, welches zu allen diesen Wasserstoffbestimmungen diente, wurde nach der Methode von O. Loew[1] hergestellt, nämlich durch Einwirkung von Formaldehyd auf $(NH_4)_2PdCl_4$ in stark konzentrierter NaOH-Lösung unter guter Kühlung. Das Palladiummohr wurde in einer U-Röhre angewandt, wobei die Schichten desselben mit den Schichten der Glaswolle wechselten.

Der Aufbau der Konzentrationskette geschah genau so, wie der Aufbau der Knallgaskette. Der reine Wasserstoff wurde direkt aus dem Elektrolysator in den einen Schenkel des Gefäfses (Fig. 1) übergeführt. Der mit Methan verdünnte Wasserstoff wurde der Mariotte-schen Flasche *A* entnommen, wobei jedesmal zur Überführung in den anderen Schenkel des Gefäfses (Fig. 1) immer ein und dasselbe

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, 289.

Druckwasser der zweiten MARIOTTE'schen Flasche B, welches mit Methan gesättigt war, benutzt wurde.

Aufgebaut wurde die Kette jedesmal sofort in den Thermostaten gebracht und die E.M.K. derselben abgelesen. Die weiteren Ablesungen folgten dann in bestimmten Zeitintervallen und wurden so lange fortgesetzt, bis ein konstanter Wert für die E.M.K. erreicht wurde.

Es wurden fünf Konzentrationsketten gemessen. Die eine Elektrode war in allen Fällen mit reinem Wasserstoff umgeben, die andere mit dem Methan-Wasserstoffgemisch, in welchem der Wasserstoffgehalt der Reihe nach 0.4, 1, 2, 4 und 11 Volumprozente betrug.

In den unten folgenden fünf Tabellen ist der Gang der Messungen angegeben.

Die theoretischen Werte der E.M.K., welche unter jeder Tabelle angegeben sind, sind nach der Formel berechnet:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} = \frac{0.000198\, T}{2} \lg \frac{P}{p},$$

worin P und p die entsprechenden Drucke des Wasserstoffs bedeuten und n, F und T die übliche Bedeutung haben.

Tabelle 2.

Datum 1900	Zeit der Ablesung	Elektromot. Kraft in Volt	Temperatur ° C.	Wasserstoffgehalt in dem $CH_4.H_2$-Gemisch
20. Juli	10^h 47′ morgens	0.1365	25.3	
20. „	2^h 32′ nachmittags	0.0805	25.1	0.4 % H_2 (Volum);
20. „	3^h 39′ „	0.0816	24.6	folglich $p =$
21. „	8^h 32′ morgens	0.0853	24.0	0.004 Atmosphären
21. „	1^h 25′ nachmittags	0.0859	24.0	
21. „	4^h 11′ „	0.0858	24.0	

Der theoretische Wert der elektromotorischen Kraft dieser Konzentrationskette ist $\frac{0.000198}{2} \cdot 297.5 \log {}^1/_{0.004} = 0.0706$ Volt.

Tabelle 3.

Datum 1900	Zeit der Ablesung	Elektromot. Kraft in Volt	Temperatur °C.	Wasserstoffgehalt in dem $CH_4.H_2$-Gemisch
23. Juli	11^h 15′ morgens	0.0736	24.1	1 % H_2; folglich $p = 0.01$ Atmosphären
23. „	12^h 18′ „	0.0686	24.08	
23. „	2^h 50′ nachmittags	0.0657	24.1	
23. „	4^h 52′ „	0.0650	24.05	
23. „	6^h 30′ „	0.0645	24.08	
24. „	9^h 20′ morgens	0.0633	24.1	
24. „	12^h 10′ „	0.0635	24.08	

Der theoretische Wert ist 0.0589 Volt.

Tabelle 4.

Datum 1900	Zeit der Ablesung	Elektromot. Kraft in Volt	Temperatur °C.	Wasserstoffgehalt
25. Juli	12^h 16′ mittags	0.0568	24.1	2 % H_2; folglich p = 0.02 Atmosphären
25. „	2^h 19′ nachmittags	0.0517	24.15	
25. „	4^h 25′ „	0.0510	24.1	
26. „	9^h 10′ morgens	0.0513	24.1	

Der theoretische Wert ist 0.0500 Volt.

Tabelle 5.

Datum 1900	Zeit der Ablesung	Elektromot. Kraft in Volt	Temperatur °C.	Wasserstoffgehalt
26. Juli	12^h 15′ vormittags	0.0277	24.16	4 % H_2; folglich p = 0.04 Atmosphären
26. „	2^h 19′ nachmittags	0.0363	24.20	
26. „	3^h 48′ „	0.0388	24.20	
26. „	5^h 40′ „	0.0392	24.22	
27. „	8^h 47′ vormittags	0.0411	24.20	
27. „	11^h 45′ „	0.0411	24.18	

Der theoretische Wert ist 0.0411 Volt.

Tabelle 6.

Datum 1900	Zeit der Ablesung	Elektromot. Kraft in Volt	Temperatur °C.	Wasserstoffgehalt
29. Juli	11^h 25′ vormittags	0.0247	24.2	11 % H_2; folglich p = 0.11 Atmosphären
29. „	12^h 10′ „	0.0253	24.2	
29. „	3^h 30′ nachmittags	0.0289	24.2	
29. „	5^h 11′ „	0.0287	24.2	
30. „	10^h 20′ morgens	0.0286	24.2	

Der theoretische Wert ist 0.0283 Volt.

Für die Kette 1 (Tabelle 2):

$$\begin{array}{l} H_2 \mid 0.1\, n\; H_2SO_4 \mid H_2.CH_4 \\ p_H = 1 \qquad\qquad p_H = 0.004 \end{array}$$

liefs sich keine konstante E.M.K. feststellen. Dieselbe fiel zuerst vom Anfangswert 0.1365 Volt auf den Wert 0.0805 Volt ab und stieg dann bis zu 0.0859 Volt bei einer mittleren Temperatur von 24.5° C. Der theoretische Wert beträgt 0.0706 Volt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ist also eine schlechte.

Dieser Umstand ist wohl auf die depolarisierende Wirkung des Luftsauerstoffs, dessen geringste Spuren immer noch in dem Methan-Wasserstoffgemisch, sowie in dem Elektrolyten enthalten sein konnten, zurückzuführen. Wenn auch analytisch nicht nachweisbar, sind diese Spuren von Luftsauerstoff genügend, um relativ starke Depression des Druckes, insbesondere an der Elektrode mit stark verdünntem Wasserstoff, hervorzurufen.

Der verdünnte Wasserstoff mufs sich ja viel langsamer in seiner Elektrode auflösen als der reine. Dazu kommt noch, dafs die geringsten Spuren des Luftsauerstoffs einen Teil des sich auflösenden Wasserstoffs aufzehren und auf diese Weise seinen partiellen Druck noch weiter herunterdrücken. Daher der enorm grofse Anfangswert der E.M.K. Allmählich wird aber der in der nächsten Umgebung der Elektrode vorhandene Luftsauerstoff verbraucht. Es löst sich immer mehr und mehr Wasserstoff in der Elektrode und nähert sich der Zustand derselben einem Gleichgewichte zwischen dem osmotischen Druck des in der Elektrode aufgelösten und dem partiellen Druck des dieselbe umgebenden Gases. In demselben Mafse fällt etwas die E.M.K. der Kette. Die weitere langsame Steigerung der E.M.K. ist durch den stetigen Zuflufs der Sauerstoffspuren aus dem Elektrolyten bedingt.

Es ist ja einleichtend, dafs diese depolarisierenden Wirkungen des Luftsauerstoffs desto schwächer zum Vorschein kommen werden, je gröfser der partielle Druck des verdünnten Wasserstoffs. Man sieht denn auch, dafs bereits bei einem partiellen Druck des Wasserstoffs von 0.01 Atmosphären ein konstanter Wert für die E.M.K. der betreffenden Konzentrationskette (Tabelle 4) sich erreichen läfst. Wie die Tabelle 4 zeigt, ist auch in diesem Falle der Anfangswert der E.M.K. der gröfste. Weiter geht die E.M.K. allmählich herunter, bis dieselbe einen konstanten Wert von 0.0634 Volt bei

24.6 °C. erreicht. Theoretisch berechnet sich 0.0589 Volt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ist also in diesem Falle eine bessere.

Bei einem partiellen Druck des Wasserstoffs von 0.02 Atmosphären (Tabelle 5) beobachtet man einen ähnlichen Gang der E.M.K. Der Anfangswert derselben ist wiederum gröfser, als die folgenden Werte. Der Unterschied ist aber viel kleiner und die Konstanz der E.M.K. wird viel rascher erreicht, als bei früheren gröfseren Verdünnungen des Wasserstoffs. Der Versuch gab in diesem Falle 0.0510 Volt bei 24.1° C., die Theorie fordert 0.0500 Volt. Die Übereinstimmung ist also eine ziemlich gute.

Bei einem partiellen Druck des Wasserstoffs von 0.04 Atmosphären kehrt sich die Sache insofern um, als man einen kleineren Anfangswert der E.M.K. (Tabelle 6) erhält, als die folgenden Werte. Die depolarisierende Wirkung der Spuren Sauerstoffs kommt also bei diesen Verdünnungen des Wasserstoffs gar nicht mehr in Betracht. Die E.M.K. der Kette steigt allmählich von 0.0277 Volt bis auf 0.0411 Volt bei 24.2° C., welcher Wert als ein konstanter anzusehen ist. Die Theorie ergiebt ebenfalls 0.0411 Volt.

Schliefslich bei einem partiellen Druck des Wasserstoffs von 0.11 Atmosphären (Tabelle 6) hat man genau dasselbe. Die E.M.K. der Konzentrationskette geht nach und nach von 0.0247 Volt auf 0.0287 Volt bei 24.2° C hinauf. Die Theorie fordert für diese Verdünnung einen Wert von 0.0283 Volt.

Aus diesen Messungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Methan ist ein elektrisch vollkommen indifferentes Gas. Es kann also die Potentiale von neben ihm vorhandenen elektromotorisch wirksamen Gasen, mit denen es chemisch indifferent ist, nur insofern beeinflussen, als es dieselben verdünnt.

2. Die Wasserstoffpartialdruck-Elektroden erreichen ziemlich rasch den Gleichgewichtszustand. Je kleiner der partielle Druck des die Elektrode umgebenden Wasserstoffs, desto langsamer stellt sich dieses Gleichgewicht ein.

3. Die Abnahme der freien Energie und die entsprechende Zunahme der gebundenen Energie ist bei derartigen Ketten hauptsächlich durch die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs und die Diffusionsvorgänge bedingt. Die geringsten Spuren Sauerstoff machen sich schon geltend und zwar umsomehr, je verdünnter das Gas, welches der Sauerstoffwirkung unterliegt.

In der vorstehenden Arbeit ist der Fall der „Verdünnungspotentiale", welcher zur Konstruktion von „Gaskonzentrationsketten" führt, realisiert worden.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. R. LORENZ spreche ich für seine liebenswürdige Teilnahme an dieser Arbeit auch hier meinen herzlichen Dank aus.

Zürich, elektrochemisches Laborat. d. eidg. Polytechnikums, Sommersemester 1900 und St. Petersburg im November 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1901.

Studien zur Theorie der Elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden.

Von

Jacob Egli.

Mit 12 Figuren im Text.

Einleitung.

Sehr viele kupferhaltige Mineralien, welche für die Kupfergewinnung in Betracht fallen, sind Sulfide. Ein Teil des Schwefels wird beim Verhütten abgeröstet und dann durch Verschmelzen mit sauren Zuschlägen der gröfste Teil des Eisens verschlackt, so dafs der Kupferstein zurückbleibt, im wesentlichen ein Gemenge von Sulfiden des Kupfers und des Eisens. Nach dieser Anreicherung an Kupfer wird der Stein der Röst- und Reaktionsarbeit unterworfen, einem oxydierenden Schmelzen, oder dem Kupferbessemern, wobei durch einen Luftstrom, der in den geschmolzenen Kupferstein eingeblasen wird, sich Oxyde bilden, die sich dann mit den Sulfiden unter Abscheidung von Kupfer und Entweichen von schwefliger Säure verbinden. Das so erhaltene Schwarzkupfer enthält aber noch Verunreinigungen, namentlich Metalle; sowohl edle wie unedle können darin vorhanden sein. Nachdem diese durch ein oxydierendes Schmelzen, das Raffinationsschmelzen entfernt sind, wird noch das bei letzterer Operation entstandene Kupferoxyd durch ein letztes, reduzierendes Schmelzen hammergar gemacht. Die Verunreinigungen an anderen Metallen setzen, mit Ausnahme des Silbers, die Leitfähigkeit des Kupfers für den elektrischen Strom herunter, und eine Beimengung von Kupferoxyd wäre der mechanischen Bearbeitung des Kupfers hinderlich.

Es wurde schon lange versucht, mit der Elektrolyse an den verschiedenen Punkten des geschilderten Kupfergewinnungsprozesses einzusetzen, um mehr oder weniger direkt aus den Erzen oder doch aus dem Kupferstein reines Metall abzuscheiden.

Am wenigsten Schwierigkeit bietet es, blofs die Reinigung des Kupfers, die Raffination durch den elektrischen Strom ausführen zu lassen. Da das zu raffinierende Metall nur noch Bruchteile eines

Prozentes an Verunreinigungen enthält, treten im Gange der Elektrolyse nur verhältnismäſsig wenige Störungen auf. Das Problem der elektrolytischen Kupferraffination ist daher heute als gelöst zu betrachten, was von den anderen Verfahren, die weiter vorn im Kupfergewinnungsprozeſs einsetzen, noch nicht gesagt werden kann, obschon in dieser Richtung sehr viele Versuche, darunter auch solche in groſsem Maſsstab, ausgeführt worden sind.

Im Jahre 1882 lieſs Marchese[1] ein Verfahren patentieren, bei welchem der Kupferstein in Platten gegossen wurde. Diese Platten dienten als Anoden in schwefelsaurer Lösung, oder genauer gesagt, einer Lösung, die durch Extraktion des kupferreichsten Steins mit Schwefelsäure erhalten wurde. Bei diesem Verfahren sind also die zwei Teile der elektrolytischen Kupfergewinnung, die anodische Extraktion und die kathodische Metallabscheidung in ein und demselben Troge vereinigt. Die Kathoden, die den Steinplatten gegenüberstanden, waren Kupferbleche. Das Verfahren, das im groſsen zur Durchführung kommen sollte, wurde aber bald wegen Betriebsunregelmäſsigkeiten eingestellt.

Die bösen Erfahrungen, die mit diesen Versuchen gemacht worden waren, führten dazu, daſs man zunächst ganz davon abging, beide Operationen, die Extraktion und die Metallabscheidung, im selben Troge zu versuchen. Da die Anode beim Marcheseverfahren die Schwierigkeiten verursacht hatte, wurde die Extraktion nicht mehr elektrolytisch, sondern rein chemisch bewerkstelligt; an Stelle der Kupfersteinanoden traten unlösliche Blei- oder Kohlenanoden und die Metallabscheidung geschah wie früher. Darauf basieren die unter sich analogen Verfahren von Siemens & Halske und von Höpfner, sowie ein Verfahren von Body, das 1886 in Amerika patentiert worden war. Das erste Patent der Firma Siemens & Halske datiert vom Jahre 1886. Hier geschieht die Auslaugung des fein gemahlenen Erzes durch Ferrisulfatlösung, die sich hierbei zu Ferrosulfatlösung reduziert. Die so erhaltene Lauge kommt in die Elektrolysiergefäſse, die durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenraum getrennt sind; während in letzterem die Metallabscheidung erfolgt, regeneriert sich im ersteren die Extraktionslösung, indem durch den dort gebildeten anodischen Sauerstoff das Ferrosulfat wieder oxydiert wird zum Ferrisalz, worauf der Kreislauf von neuem beginnen kann.

Das Verfahren von Höpfner, mit dem sein Erfinder im Jahre

[1] D.R.P. 22429.

1888 an die Öffentlichkeit trat, beruht auf der Extraktion der Kupfererze vermittelst Kupferchlorid. Letzteres reduziert sich bei der Auslaugung zu Chlorür, das durch Salzsäure und Kochsalz oder Chlorcalcium in Lösung gehalten wird. Die Abscheidung geschieht im Prinzip ganz so wie beim Siemensverfahren; auch hier trennen Diaphragmen die Anoden- und Kathodenräume, und nach der anodischen Oxydation der Chlorürlauge durch das naszente Chlor tritt sie den Prozefs wieder von vorne an. Gegenüber dem Siemensverfahren hat das HÖPFNER'sche den grofsen Vorteil, dafs nach dem FARADEY'schen Gesetze aus der Chlorürlauge doppelt so viel Kupfer durch den gleichen Strom abgeschieden wird wie aus der Kupfersulfatlösung; auch ist die Fähigkeit der Kupferchloridlauge, das Erz zu lösen, gröfser als die der Ferrisalzlauge. Die Diaphragmen suchte A. COEHN[1] dadurch zu vermeiden, dafs er die leichtere Chlorürlösung von der schwereren Chloridlösung dadurch trennte, dafs er sie übereinanderschichtete.

Während diese Verfahren von der ursprünglichen einfachen Elektrolyse, dem Marcheseprozefs, dadurch abweichen, dafs die Extraktion nicht im elektrolytischen Troge ausgeführt wird, suchen andere Verfahren sich dem MARCHESE'schen wieder zu nähern.

Im Jahre 1886 erhielt STOLP[2] in Santiago ein Patent auf folgende Arbeitsweise: Die gemahlenen Erze werden in Kästen mit Kohlenplatten gebracht, mit Kochsalzlösung oder Meerwasser getränkt, und ein Strom hindurchgeschickt. Das anodische Chlor soll die Erze chlorieren; dann wird mehr Flüssigkeit zugegeben, umgerührt und die so gewonnene Chloridlauge abgezogen; dies wird bis zur Erschöpfung der Erze wiederholt. Die Chloridlauge gelangt in die Elektrolysiergefäfse, die durch Membranen in Anoden- und Kathodenraum getrennt sind. Die Anoden bestehen aus Kohle, die Kathoden aus dünnen Kupferplatten. In den Kathodenraum gelangt die vorhin erwähnte Chloridlauge, in den Anodenraum aufser derselben noch gemahlenes Erz, das sich beim Stromdurchgang darin lösen soll.

Diese Arbeitsweise nähert sich dem Marcheseverfahren insofern, dafs wieder beide Prozesse, die Extraktion und die Metallabscheidung elektrolytischer Natur sind, sie weicht aber darin davon ab, dafs der Gesamtvorgang in zwei Trögen stattfindet, indem ja die Extraktion, wenigstens teilweise, in besonderem Gefäfse ausgeführt wird.

---

[1] A. COEHN u. OTTO LENZ, *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, 25.

[2] D.R.P. 41061.

Noch mehr der ursprünglichen MARCHESE'schen Arbeitsweise angenähert sind Versuche von BORCHERS,[1] über die er 1893 berichtet. Hierbei sind Extraktion und Metallabscheidung wieder zusammen im selben Troge; doch verwendete BORCHERS keine gegossenen Anodenplatten, sondern Gitterkörbe, in welche er das körnige Erz einpackt, wie dies schon LUCKOW[2] bei der elektrolytischen Zinkgewinnung gethan hatte. Bei dem einfachsten der beschriebenen Apparate, einem Spitzkasten, ist die Arbeitsweise im Prinzip folgende: Es stehen mehrere Apparate hinter einander. Aus einer Uberlaufsrinne kommt die kupferführende Lauge in den Kathodenraum eines Apparates. Dieser besteht aus einem porösen Kasten, in dem ein Kupferblech als Kathode hängt, und dessen Poren mit Filtermaterial dicht verstopft sind, so dafs wohl die Stromlinien hindurchgehen, dafs aber fast keine Flüssigkeitszirkulation durch sie stattfindet. Durch eine Röhre unten am Kathodengefäfs tritt die kupferarm gewordene Lauge aus in den das Kathodengefäfs umgebenden Anodenraum, der mit körnigem Erz vollgepackt ist, in welches die Anodenstäbe ragen, die aus demselben Material bestehen wie das Erz. Die Lauge steigt im Anodengefäfs auf, reichert sich mit Kupfer an und fliefst oben durch die schon angedeutete Überlaufsrinne in den Kathodenraum des folgenden ebenso konstruierten Apparates. Die Zirkulation der Lauge soll namentlich die Aufgabe lösen, das Anodenmaterial stets vom Schlamme reinzuspülen. Letzterer sammelt sich unten im Anodengefäfs an und wird dort abgelassen.

Allen diesen Verfahren haften aber verschiedene Schwierigkeiten an. So berichtet BORCHERS in seiner schon erwähnten Arbeit[3] über Mifsstände des Marcheseverfahrens, und ebenso ERNST COHEN,[4] der die damit in der Stolberger Hütte gemachten Erfahrungen beschreibt: Wegen der Schwefelabscheidung an der Anode steigt die Betriebsspannung immer mehr, die gegossenen Platten sind sehr zerbrechlich, abbröckelnde Stücke bilden oft Kurzschlufs, und bei bleihaltigen Erzen macht sich die Polarisation sehr bemerkbar. Endlich war auch wegen der geringen Leitfähigkeit der Anodenplatten die Stromzuleitung eine ungleichmäfsige. Man kann letzteres leicht demonstrieren, wenn man in einem U-Rohr Schwefelkupferstangen, wie sie

---

[1] *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* **1893**, 251 u. 269.
[2] D.R.P. 14256.
[3] *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* **1893**, 251 u. 269.
[4] *Zeitschr. Elektrochem.* **1894**, 53.

im Handel zu haben sind, als Anoden in Schwefelsäure elektrolysiert. Wie ich öfters beobachtete, wurden die Stangen an der Oberfläche der Säure durchgefressen, da der Strom nur so weit durch das Erz geht, bis er in die Säure übertreten kann, und es findet daher die Extraktion hauptsächlich an der Niveaufläche der Säure statt. Diesem Übelstand wurde später beim Marcheseprozefs dadurch abgeholfen, dafs ein Kupferdrahtnetz in die Platten eingeschmolzen wurde.

Wie E. COHEN in seiner vorhin angeführten Arbeit weiter berichtet, wurde dann das Marcheseverfahren in Stolberg durch das SIEMENS'sche ersetzt. Von diesem sagt er, dafs sich die Notwendigkeit, Diaphragmen zu gebrauchen, störend bemerkbar machte, indem letztere, wie übrigens auch die Kohlenanoden, sich nicht gut bewährt hätten. Sollte die Extraktionslauge gehörig ausgenützt werden, so mufste das Erz fein gemahlen werden, was einerseits Kosten verursachte, und andererseits die Filtration der so entstehenden Schlämme oft sehr schwierig gestaltete.

Über ähnliche Übelstände beim Höpfnerverfahren erzählt ED. JENSCH.[1] Das sich entwickelnde Chlor, das eben nicht vermieden werden kann, habe sich unangenehm bemerkbar gemacht, ferner sei es nötig gewesen, die Laugen auf 40—50^0 zu erwärmen, und sie bei dieser Temperatur durch die Filterpressen zu jagen.

Im Anschlufs an das Höpfnerverfahren sind von ALFRED COEHN und OTTO LENZ[2] Untersuchungen angestellt worden über die Abscheidbarkeit der HÖPFNER'schen Lauge, d. h. aus Kupferchlorürlösung in Kochsalz und Salzsäure. Als Resultat ergiebt sich, dafs die Stromdichte bei der Elektrolyse 20 Amp./m^2 nicht überschreiten darf, und dafs für die gute Abscheidung des Kupfers am günstigsten eine Lösung ist, die im Liter 50 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung enthält, und so viel Chlorür, als man erhält, wenn man 40 ccm einer Chloridlösung (0.1 g Cu pro Kubikcentimeter) bei Gegenwart von NaCl und HCl durch Kupfer reduziert. Die Verfasser finden, dafs bei der HÖPFNER'schen Arbeitsweise man nicht doppelt so viel Kupfer erhält, wie im Voltameter, wie dies theoretisch der Fall sein sollte, sondern sie gelangen höchstens auf das Verhältnis 1 : 1.9. Den Grund hierfür finden sie darin, dafs stets etwas Chlorid von der Anode her zur Kathode diffundiert und dort etwas Kupfer löst.

---

[1] *Chem.-Ztg.* 1894, 1906.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, 25.

In Bezug auf die Abscheidung aus Kupferchloridlösung geben die Verfasser an, dafs sie schwieriger ist als die aus Chlorürlösungen, und dafs der Kupferniederschlag stets Chlorür enthält. Auch ein Salzsäurezusatz verbessert den Niederschlag nicht; fügt man dagegen dieselbe Molekelzahl $CuCl_2$ und NaCl zu, so soll mit oder ohne Salzsäure das ausgeschiedene Kupfer rein ausfallen. Wegen der grofsen Löslichkeit des Kupfers in der Chloridlauge konnte bei 70° nur bei hohen Stromdichten noch Kupfer niedergeschlagen werden, das dann aber schwammig war.

Bei dem früher erwähnten Verfahren von Stolp werden sich ähnliche Übelstände zeigen, wie dies bei den Verfahren von Siemens und Höpfner der Fall ist; auch hier ist im Elektrolysiergefäfs eine Reihe von Membranen vorgesehen, und vermutlich müfsten solche auch im Chloriergefäfs Anwendung finden, da sich dort sonst Metall abscheiden würde. Dann ist bei diesem Verfahren wahrscheinlich der Stromverbrauch ziemlich grofs, da ja im Chloriergefäfs Wasserstoff entwickelt wird, der durch die entstehende Polarisation schadet.

Borchers stellt in der erwähnten Arbeit[1] als Resultat seiner Untersuchungen folgende Forderungen für eine rationelle Arbeitsweise auf diesem Gebiete auf: „Von Anodenplatten mufs man ein für alle mal absehen.“ — „Es mufs zugegeben werden, dafs diesen und ähnlichen Vorschlägen (es handelt sich um die Verwendung gekörnter Erze in Körben als Anoden) viele der oben angeführten Übelstände anhaften, aber für die Verwendung von Hüttenprodukten und Erzen in mehr oder weniger grober Körnung ist doch immerhin noch einige Hoffnung vorhanden.“ — „Die Trümmer, welche die Stromarbeit hinterläfst, müssen in dem Mafse, wie die Arbeit fortschreitet, aus dem Wege geräumt werden.“

Borchers glaubt, dafs zu letzterem Zwecke nicht sowohl mechanische Rührmittel, wie sie in Form von Schrauben, rotierenden Trommeln u. s. w. vielfach vorgeschlagen worden sind, am Platze seien, als vielmehr die Verwendung zirkulierender Laugen, die fortwährend die Anoden vom Schlamme reinigen sollen.

Wie aus vorstehendem ersichtlich ist, giebt es auf dem Gebiete der elektrolytischen Kupfergewinnung aus Erzen eine Reihe von Fragen, die unaufgeklärt sind, und Herr Prof. Dr. Rich. Lorenz veranlafste mich daher, einige derselben näher zu untersuchen. Es handelte sich nicht darum, einen der genannten Prozesse speziell zu untersuchen;

[1] *Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* **1893**, 251 u. 269.

wie oben auseinander gesetzt, greifen dieselben mannigfach in einander und es wurden daher Prinzipien, die bei dem einen oder andern derselben in Frage kommen, einzeln herausgegriffen. Bei der Inangriffnahme dieser Arbeit zeigte es sich, dafs man weit davon entfernt ist, eine Theorie dieser Prozesse geben zu können, es handelt sich zunächst nur darum, die chemischen Vorgänge näher zu studieren.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile:

1. Im Anschlufs an das Marcheseverfahren: Elektrolytische Auslaugung von Schwefelkupferverbindungen mit verschiedenen Flüssigkeiten.
2. Im Anschlufs an das Höpfnerverfahren: Elektrolyse von Kupferchloridlösungen.

Die Elektrolyse von Kupferchlorürlösungen ist durch die Arbeiten von Höpfner u. Coehn und Lenz aufgeklärt worden. Wenn man aber nach dem Vorschlage der beiden letzteren Forscher, wie dies sehr wünschenswert wäre, ohne Diaphragma arbeitet, so wird stets eine Mischung von Chlorür und Chlorid eintreten, und darum soll hier die Abscheidung des Kupfers aus Chloridlösungen untersucht werden.

I. Elektrolytische Auslaugung von Schwefelkupferverbindungen mit verschiedenen Flüssigkeiten.

Zur Auslaugung wurde zunächst Kupfersulfür, Cu_2S, verwendet. Dasselbe kommt in der Natur als Kupferglanz vor, verbunden mit geringen Mengen von Eisen. Für unsere Zwecke stellten wir es künstlich dar. Es wurden Kupferspäne mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefel im Hessischen Tiegel zusammen im Windofen verschmolzen. Zur Vermeidung der Oxydation wurde eine Kochsalzdecke über das Schwefelkupfergemisch gegeben. Das so erhaltene künstliche Erz zeigt die grauschwarze Farbe des natürlichen; während letzteres ein spezifisches Gewicht von 5.5—5.8 aufweist, ergab eine pyknometrische Bestimmung für das künstliche Erz den Wert 5.6. Das so erhaltene Versuchsmaterial wurde im Stahlmörser zerkleinert und durch einen Siebsatz in verschiedene Korngröfsen gesondert. Für die Versuche wurde eine Korngröfse von 0.5 —3.5 mm angewandt.

Dieses Erz gelangte in folgenden Elektrolyten zur Extraktion:

1. In Schwefelsäure. Es wurde eine Säure von dem spezifischen Gewicht 1.225 (Säure maximaler Leitfähigkeit) hierzu benutzt. Das Erz ist dabei Anode.

2. In Natronlauge. Dieselbe war $4^1/_2$ normal. Das Erz ist Kathode. Es geht der Schwefel an derselben als Ion in Lösung unter Bildung von Schwefelnatrium. Hernach wird der Rückstand in Schwefelsäure (1.225) gebracht, zur Anode gemacht und so ausgelaugt.

3. In Salzsäure. Die Extraktion geschah mit starker Säure. Sie war 5fach normal. Das Erz ist hierbei Anode.

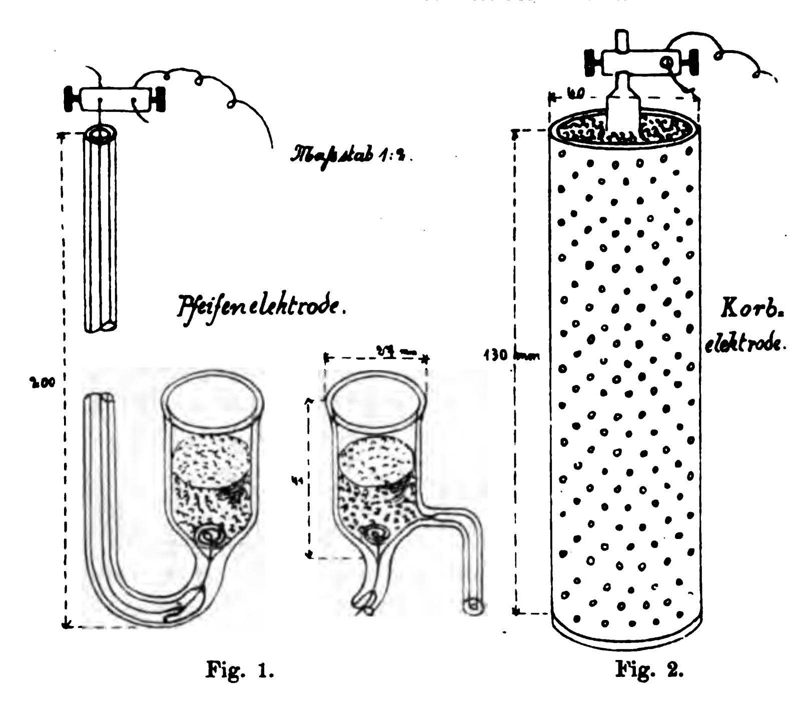


Fig. 1. Fig. 2.

Zu den angedeuteten Versuchen dienten folgende Apparate: Die Elektrolyse wurde in einem grofsen Becherglase ausgeführt. Die Elektrode, welche das Erz enthielt, gelangte in zwei verschiedenen Formen zur Verwendung, als Pfeifen- und als Korbelektrode, Fig. 1 und 2.

Die Pfeife bestand aus einem Glasbecher, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen war. Dieser bildete am Grunde des Bechers eine Spirale. An den Becher war eine umgebogene Glas-

röhre angeschmolzen, in welcher sich der stromzuführende Kupferdraht befand. Das Erz wurde ca. $1^1/_2$ bis 2 cm hoch über die Spirale geschichtet. Bei dieser Form sammelt sich aber während der Elektrolyse eine ganz konzentrierte Lösung im Becher an. Um ein Abfliefsen derselben zu ermöglichen, vermöge ihres höheren spezifischen Gewichtes, wurde später unten ein Abzugsrohr angebracht, wie dies an der zweiten Form von Fig. 1 ersichtlich ist.

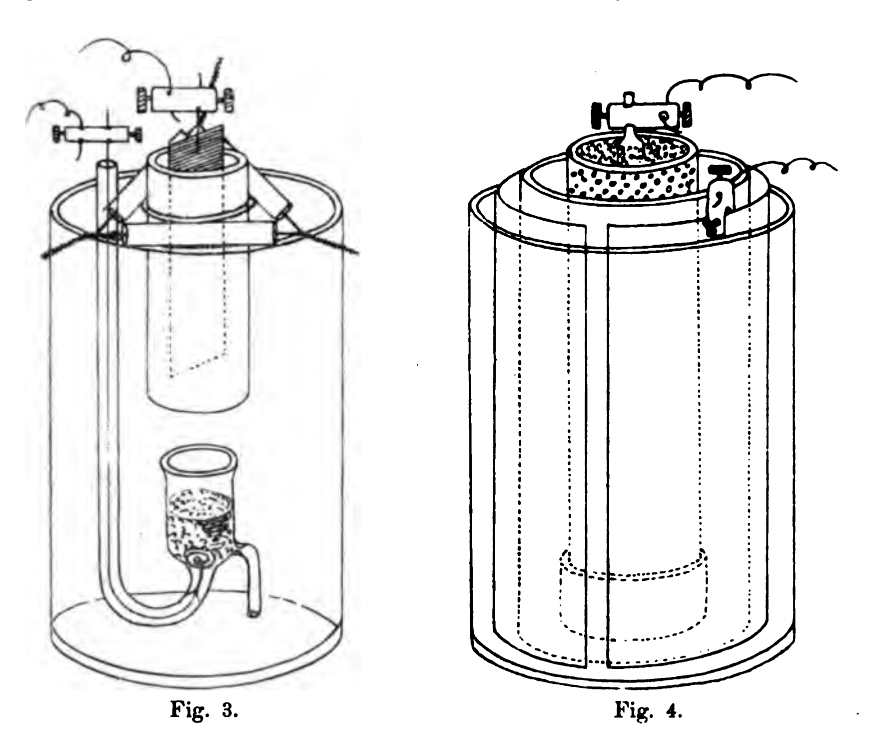


Fig. 3. Fig. 4.

Die Korbelektrode wurde zuerst aus Celluloidgitter hergestellt, das sich mit Aceton bekanntlich leicht verkleben läfst; später wurden Porzellangitterkörbe benutzt, die von der königl. preufs. Porzellanmanufaktur in Berlin angefertigt worden waren. In den Korb kam eine Stange zur Stromzuleitung; sie bestand bei der Schwefelsäurelaugerei aus Blei, bei der Salzsäurelaugerei aus Kohle, und um diese herum wurde das Erz geschichtet, bis der Korb gefüllt war.

Diesen Erzelektroden standen Platin- oder Kupferelektroden gegenüber. Da zunächst blofs Metall extrahiert, nicht aber abgeschieden werden sollte, wurden Anode und Kathode durch ein

Thondiaphragma von einander getrennt. Die Anordnung ist aus den Figuren 3 und 4 ersichtlich.

Die meisten Versuche wurden in der Pfeife ausgeführt. Diese hat den Vorteil, dafs die Versuche mit wenig Material ausgeführt werden können, also auch in verhältnismäfsig kurzer Zeit, wenn es sich darum handelt, das Erz bis zur Erschöpfung zu extrahieren; dann kann auch der Schlamm bequem und ohne Verlust herausgenommen und zur Analyse gebracht werden. Die Korbelektrode diente dazu, um Dauerversuche in etwas grösserem Mafsstabe auszuführen, da der Korb ungefähr $^1/_2$ kg Erz fafste.

Diese Versuchsanordnung soll es ermöglichen, die Elektrolysen von folgenden Gesichtspunkten aus näher zu betrachten:

1. Allgemeiner Reaktionsverlauf.
2. Wie weit läfst sich das Erz extrahieren.
3. Wie verhält sich die Klemmenspannung des Troges im Verlauf der Elektrolyse.
4. Wie grofs ist die Stromausbeute.

Hierfür waren die extrahierten Lösungen und der zurückbleibende Schlamm jeweils zu analysieren. Das Verhalten der Klemmenspannung zu kennen, ist für den technischen Betrieb von Wichtigkeit, da die Unregelmäfsigkeiten der Spannung allein schon das Marcheseverfahren unmöglich gemacht hätten, da hierbei ein geregelter Betrieb unmöglich wird.

1. Extraktion mit Schwefelsäure.

Das Erz ist hierbei Anode. Als Elektrolyt wurde bestleitende Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.225 verwendet.

Zur Analyse des Erzes wurde in folgender Weise verfahren: Zur Kupferbestimmung wurde dasselbe in konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.40) gelöst. Es scheidet sich hierbei Schwefel ab, dieser wird abfiltriert, nachdem vorher das Säurevolumen auf ca. 15—20 ccm eingedampft war. Die Filtration geschieht in eine gewogene Platinschale, in welcher sich dann das Kupfer elektrolytisch gut bestimmen läfst. Die von Kupfer befreite Lösung gestattet noch das Eisen zu bestimmen, indem mit Ammoniak neutralisiert und Ammonoxalat zugesetzt wird, worauf das Eisen wiederum durch den Strom abgeschieden und bestimmt wird. Zur Bestimmung des Schwefels wurde das Erz in einem Königswasser von der Zusammensetzung 1 Teil Salzsäure und 3—4 Teile Salpeter-

säure (Methode von LUNGE) gelöst, wobei sämtlicher Schwefel zu Sulfat oxydiert wird, das vermittelst Chlorbaryum bestimmt wurde.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Erzes:

74.3 % Kupfer,
19.4 % Schwefel,
5.8 % Eisen
99.5 %.

Freier, das heifst durch Schwefelkohlenstoff extrahierbarer Schwefel liefs sich in dem Erz keiner nachweisen.

Es wurden zuerst einige Versuche angestellt mit einer gegossenen Erzelektrode, ganz im Anschlufs an das Marcheseverfahren. Das Erz wurde in einem Porzellantiegel unter einer gegen Luftoxydation schützenden Kochsalzdecke geschmolzen, dann ein Kupferdraht hineingesteckt und erkalten gelassen. Die so hergestellte Anode wurde in einen porösen Thoncylinder gehängt und in Schwefelsäure von der erwähnten Konzentration elektrolysiert. Die Versuche waren mit den verschiedensten Stromdichten angestellt, aber stets zeigte sich dieselbe Erscheinung. Nach kurzer Zeit, während der Strom durchging, zeigte sich an der Anode ein Beschlag, der zuerst ganz fein und glatt, bei weiterem Elektrolysieren aber dick und rissig wird. Ein qualitativer Versuch durch Verbrennen auf dem Platinblech zeigte, dafs er Schwefel enthält (Geruch nach schwefeliger Säure) und durch Ferrocyankali ergab sich, dafs noch Kupfer dabei war, wenn der Rückstand in Säure gelöst wurde. Um diesen Schlamm genauer zu untersuchen. wurde ein mehrtägiger Versuch mit der eingangs erwähnten Korbanode ausgeführt und mit gekörntem Erz. Als Stromzuleitung diente bei der Anode ein Bleistab, die Kathode bestand aus zwei zylinderisch gebogenen Kupferblechen, welche das Thondiaphragma mit der Anode umschlossen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Korbinhalt herausgenommen und der so erhaltene Schlamm durch Schlämmen in drei Nummern gesondert: grober, mittlerer und feiner Schlamm. Diese drei Schlämme wurden analysiert, und zwar so, wie dies beim Erz angegeben worden ist. Hier kommt noch der Umstand hinzu, dafs von dem Bleistab der Anode her Bleisuperoxyd und Bleisulfat in den Schlamm hineinkommt, natürlich wird sich der Hauptanteil in dem feinen Schlamm finden. Ferner befindet sich freier Schwefel, natürlich auch fast nur im feinen Schlamm. Es wurde daher bei

der Analyse folgendermaſsen verfahren: Der Schlamm wurde etwa bei 60° getrocknet, dann mittels Schwefelkohlenstoff durch längeres Digerieren und Stehenlassen der freie Schwefel extrahiert, und die Lösung filtriert. Bekanntlich giebt es ja auch freien Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff nicht löslich ist, dieser würde, falls welcher vorhanden wäre, bei der Bestimmung des an Kupfer gebundenen Schwefels als solcher erscheinen. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert und der zurückbleibende freie Schwefel gewogen. Der vom freien Schwefel befreite Schlamm wird hierauf bei 110° getrocknet, zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und zur gänzlichen Entwässerung. Dann wurde er gewogen. Zu diesem Gewicht wurde dasjenige des freien Schwefels addiert, und so die Schlammmenge, die zur Analyse gelangte, ermittelt. Der getrocknete und von freiem Schwefel befreite Schlamm wurde behandelt wie bei der Erzanalyse. Beim Lösen in Salpetersäure oder dem Königswasser der angegebenen Zusammensetzung bleiben Bleisuperoxyd und Bleisulfat ungelöst. Dieser Rückstand wurde nach Fresenius mit $^1/_5$ normaler Oxalsäure behandelt, wobei sich das Bleisuperoxyd löst, während das Sulfat zurückbleibt. Letzteres wurde gewogen, es zeigte sich, daſs es nur sehr wenig ist, das meiste ist Superoxyd. Dieses wurde nach dem Lösen in Oxalsäure durch Schwefelsäure unter Alkoholzusatz gefällt und als Sulfat gewogen. Geringe Mengen von Blei, die beim Lösen des Schlammes mit in Lösung gingen, und die in metallischem Blei bestehen können, das mechanisch von der Anode abgekratzt worden war, schieden sich bei der elektroanalytischen Kupferbestimmung als Bleisuperoxyd an der Anode ab.

Die Analyse der drei Schlämme ergab folgende Resultate:

Grober Schlamm:

Freier Schwefel	0.1 %
Gebundener Schwefel . .	22.7 „
Kupfer	73.3 „
Eisen	3.3 „
Bleisuperoxyd	0.0 „
Bleisulfat	0.0 „
	99.4 %

Mittlerer Schlamm:

Freier Schwefel	1.1 %
Gebundener Schwefel . .	27.5 „
Kupfer	69.6 „
Eisen	0.7 „
Bleisuperoxyd.	1.5 „
Bleisulfat	0.0 „
	100.4 %

Feiner Schlamm:

Freier Schwefel	11.7 %
Gebundener Schwefel . .	24.0 „
Kupfer	50.1 „
Eisen	0.4 „
Bleisuperoxyd.	13.4 „
Bleisulfat	0.3 „
	99.9 %

Wie die Analysen zeigen, besteht namentlich der feine Schlamm zu etwa $^1/_{10}$ des Gewichtes aus freiem Schwefel. Schon bei der gegossenen Elektrode und auch hier zeigte es sich, dafs die Aufsenfläche der durch den Strom angegriffenen Stücke ihre Farbe verändert hatte, die Farbe ging über in den schwarzblauen Ton des CuS, des natürlich vorkommenden Covellin oder Kupferindig. Es sollte daher aus den Analysen berechnet werden, in welcher Form sich das Kupfer und der gebundene Schwefel in den drei Schlämmen befinden. Bilden wir den Quotienten aus der jeweiligen Kupfermenge und derjenigen des gebundenen Schwefels, so erhalten wir folgendes Bild. Es sei hier gleich bemerkt, dafs in den folgenden Berechnungen das Eisen nicht berücksichtigt wird, schon darum, weil jedenfalls ein Teil davon nicht geschwefelt ist, sondern beim Zerschlagen des Erzes und Pulvern hineingekommen sein mufs; es macht ja auch für das Gesamtbild nicht viel aus.

Im groben Schlamm ist . . . $\frac{Cu}{S} = 3.2$

„ mittleren „ „ . . . $\frac{Cu}{S} = 2.5$

„ feinen „ „ . . . $\frac{Cu}{S} = 2.1$

Im reinen Cu_2S ist	$\frac{Cu}{S} = 3.968$
„ „ CuS „	$\frac{Cu}{S} = 1.984$
Im Erz ist	$\frac{Cu}{S} = 3.8$

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dafs das Erz zum gröfsten Teil aus Cu_2S besteht; der grobe Schlamm ist zum gröfsten Teil noch Cu_2S, der feine Schlamm dagegen mufs fast nur aus CuS bestehen, wenn wir vom freien Schwefel absehen.

Noch präziser übersehen wir diese Verhältnisse, wenn wir bestimmen, in welchem Verhältnis sich die Moleküle Cu_2S und CuS in den Schlämmen befinden. Dazu bilden wir uns erst die Verhältnisse.

$$\frac{\text{Kupfer}}{\text{Kupfer} + \text{geb. Schwefel}} \cdot 100$$

Grober Schlamm .	$100 \cdot \frac{Cu}{Cu + S}$	$= 76.3\,\% = c$
Mittlerer „ .	„	$= 71.7\,\% = c$
Feiner „ .	„	$= 67.6\,\% = c$
Erz	„	$= 79.3\,\% = c$
Cu_2S	„	$= 79.9\,\% = a$
CuS	„	$= 66.5\,\% = b$

Dann erhalten wir das prozentualische Verhältnis von Cu_2S und CuS nach folgender Gleichung, wo x die Menge CuS in Prozenten angiebt.

$$x.\ b + (100 - x)\ a = 100\ c$$

$$x = 100 \cdot \frac{b - c}{b - a} = \frac{100}{a - b} \cdot (c - b) = \underline{7.468 \cdot (c - 66.5)\ \%\ \text{CuS}}$$

So ergiebt sich:

	CuS	Cu_2S
Erz	4.1 %	95.9 %
Grober Schlamm .	26.4 „	73.6 „
Mittlerer „ . .	61.1 „	38.8 „
Feiner „ . .	91.3 „	8.7 „

Aus diesem prozentualen Verhältnis können wir leicht das Verhältnis der Moleküle CuS und Cu_2S bekommen. Bezeichnen p und q die gefundenen Prozente an CuS und Cu_2S und n ein zu suchender Faktor, so ist

$$n \cdot \left(\frac{p}{95.7} + \frac{q}{159.3}\right) = 100.$$

Hierbei bedeuten 95.7 und 159.3 die Molekulargewichte von CuS und Cu_2S

$n \cdot \frac{p}{95.7}$ ist die Anzahl der CuS-Moleküle in 100 Molek. Schlamm,

$n \cdot \frac{q}{159.3}$ „ „ „ „ Cu_2S- „ „ „ „ „

Diese Werte nach obiger Gleichung berechnet ergiebt sich:

In 100 Molekülen des Schlammes sind:

	Mol. CuS	Mol. Cu_2S
Im Erz	6.7	93.3
„ groben Schlamm . .	37.3	62.7
„ mittleren „ . .	72.4	27.6
„ feinen „ . .	94.6	5.5

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dafs im feinen Schlamm unter 100 Molekülen ca. 95 Mol. CuS sind und nur 5 Mol. Cu_2S.

Der grobe Schlamm enthält nur wenig freien Schwefel, er ist zum gröfsten Teil (etwa $^2/_3$ aller Moleküle) noch Cu_2S, im feinen Schlamm ist schon ca. $^1/_{10}$ des Gewichtes freier Schwefel und von 100 Molekülen sind 95 Moleküle CuS.

Die elektrolytische Auslaugung des Cu_2S geschieht also in folgenden zwei Phasen:

$$1.\quad Cu_2S + \overset{=}{SO_4} = CuSO_4 + CuS,$$

$$2.\quad CuS + \overset{=}{SO_4} + CuSO_4 + S.$$

Auch über die relative Geschwindigkeit der beiden Reaktionen können wir uns aus den nach den Analysen berechneten Daten ein Bild machen.

Im groben Schlamm sind nur 0.1 % freier Schwefel vorhanden, entsprechend ca. $^1/_2$ S-Atomen in 100 Molekülen Schlamm und doch sind schon ca. $^1/_3$ aller Moleküle in CuS umgewandelt; im mittleren

Schlamm befinden sich 1.1 % freier Schwefel, entsprechend ca. 4 Atomen S in 100 Mol. Schlamm und hier sind von 100 Schlammmolekülen 72 zu CuS umgewandelt.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich: Zu Anfang der elektrolytischen Auslaugung überwiegt längere Zeit die Reaktion

$$Cu_2S + \overset{=}{SO_4} = CuSO_4 + CuS,$$

es wird also anfangs verhältnismäfsig wenig freier Schwefel gebildet, sondern hauptsächlich Sulfid aus dem Sulfür, und erst allmählich setzt die Reaktion

$$CuS + \overset{=}{SO_4} = CuSO_4 + S$$

stärker ein.

Dies wird auch durch einen anderen Versuch bestätigt, bei welchem 0.8 % freier Schwefel gefunden wurde, und das Verhältnis $\frac{Cu}{Cu + \text{geb. } S} = 71.5\,\%$. Dieser Versuch wurde in der Pfeifenelektrode ausgeführt, und der Gesamtschlamm analysiert. Vergleichen wir ihn mit den Schlämmen des Korbversuches, so finden wir, dafs er ziemlich genau die Zusammensetzung des Mittelschlammes hat, bei letzterem ist $\frac{Cu}{Cu + \text{geb. } S} = 71.7$; in diesen beiden Versuchen ist also die Menge des freien Schwefels ungefähr dieselbe, 0.8 % und 1.1 %, und ebenso das Verhältnis der CuS- und Cu_2S-Moleküle, ungefähr 72 : 27.

Es könnte hier eingewendet werden, dafs dieser Schlufs darum nicht richtig zu sein brauche, weil ja im Schlamm sich vielleicht gar nicht mehr aller gebildete freie Schwefel vorfinden werde, da ja solcher durch den anodischen Sauerstoff in Schwefelsäure übergeführt werden könnte, wie letzteres von J. Bernfeld[1] für hohe Stromdichten angegeben wird.

Dafs dies in den beiden angegebenen Versuchen nicht der Fall ist, das heifst, dafs hier nur ganz wenig Schwefel oxydiert werden konnte, zeigt ein später angestellter Versuch mit etwas höherer Stromdichte ca. 5 Amp./dm^2.[2] Hierzu war ein später hergestelltes Erz benutzt worden von der Zusammensetzung:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 46.

[2] Wenn von Stromdichte gesprochen wird, so bezieht sich diese bei der Pfeifenelektrode auf den Querschnitt der Pfeife als Stromfläche, beim Korb auf die Mantelfläche.

Kupfer	78.1
Schwefel	21.1
Eisen	1.1
	100.3

Es wurde einige Zeit elektrolysiert und dann der Schlamm analysiert. Es ergab sich folgende Zusammensetzung desselben:

Freier Schwefel	2.9 %
Gebundener Schwefel	27.3 „
Kupfer	68.3 „
Eisen	1.0 „
	99.5 %

Die angewandte Erzmenge betrug 14.15 g. Durch Vergleichung der beiden Analysen läfst sich feststellen, ob Schwefel oxydiert worden ist oder nicht; ist letzteres nicht der Fall, so mufs die Menge desselben im Erz und im Schlamm dieselbe sein. Der Schlamm war nicht gewogen worden, da der Versuch nicht zur Entscheidung dieser Frage angestellt worden war. Wir können aber aus der bekannten Erzmenge und den beiden Analysen berechnen, wieviel sein Gewicht betragen mufs, da nur Kupfer extrahiert wurde, und wie wir vorläufig annehmen wollen, kein Schwefel wegoxydiert wurde, bezeichnet x die extrahierte Kupfermenge, so gilt die Gleichung

$$14.15 \cdot 0.7806 = (14.15 - x) \cdot 0.6825 + x; \quad x = \frac{14.15 \cdot 0.0981}{0.3175} = 4.371 \text{ g}.$$

Also mufs das Gewicht des Schlammes betragen 9.78 g. Nun berechnen wir die Schwefelmenge im Erz und im Schlamm.

Im Erz sind $14.15 \cdot 0.2108 = 2.983$ g Schwefel.

Im Schlamm sind $9.78 \cdot (0.2731 + 0.0280) = 2.944$ g Schwefel.

Die im Schlamm gefundene Schwefelmenge stimmt also mit derjenigen im Erz; bei einem anderen Versuch berechnet sich, dafs ca. 10 % des Schwefels oxydiert wurden. Jedenfalls wird unter den angewandten Bedingungen (H_2SO_4 1.225 und Stromdichte unter 5 Amp./dm^2 keine beträchtliche Menge des freien Schwefels oxydiert.

Es wurden auch Versuche in der Pfeife mit längerer Dauer angestellt, wobei sich die Menge des freien Schwefels im Schlamm stark anreicherte; so ergab z. B. bei einem Versuch der Schlamm die Zusammensetzung:

Freier Schwefel	54.8 %
Gebundener Schwefel	20.9 „
Kupfer	24.9 „
Eisen	0.0 „
	100.6 %

Mehr als die Hälfte des Schlammes ist hier freier Schwefel. Wahrscheinlich ist die Zahl etwas zu niedrig, das heifst, es wurde wahrscheinlich etwas zu wenig Schwefelkohlenstoff zur Extraktion zugegeben, um allen freien Schwefel wegzunehmen, denn wie sich nachher bei der Berechnung herausstellte, liegt hier das Verhältnis $\frac{\text{Cu}}{\text{geb. S}}$ tiefer als für CuS, was nur so erklärlich ist; wenn wir nicht die Annahme machen wollen, dafs sich hier höher geschwefelte Verbindungen als CuS bilden können.

Die Erscheinungen während der Elektrolyse sind folgende: Der abgeschiedene Schlamm setzt sich auf der Anode fest und bildet einen immer gröfser werdenden Übergangswiderstand, so dafs die Klemmenspannung des Troges beständig steigt. Es mag hier ein Versuch mit der gegossenen Erzanode angeführt werden:

Amp.	Volt	Zeit
0.5	1.8	4^h 25′
0.5	2.6	4^h 37′
0.5	2.5	4^h 50′
0.1	5.0	5^h 10′

Dieser Versuch war mit einer 8 Voltbatterie durchgeführt worden. Nun wurde eine 24 Voltbatterie eingeschaltet:

Amp.	Volt	Zeit
0.5	16.24	5^h 15′
1.0	11.1	5^h 20′

Die Stromstärke steigt rasch, die gröfsere Batterie hatte also die Schlammisolation durchbrochen; es wurde wieder die 8 Voltbatterie eingeschaltet:

Amp.	Volt	Zeit
0.5	2.2	5^h 29′
0.1	4.9	5^h 40′

Der Übergangswiderstand hat sich also wieder gebildet und es wurde nochmals die 24 Voltbatterie eingeschaltet, bei 0.5 Amp. war die Spannung 14.3 Volt, nach einiger Zeit konnte wieder mit der kleinen Batterie gearbeitet werden, nachdem die grofse Batterie die Schlammisolation durchbrochen hatte.

Bei den Versuchen mit gekörntem Erz bildet sich dieser Übergangswiderstand ebenfalls, nur dauert es dort längere Zeit, weil die vom Strom angegriffene Oberfläche viel gröfser ist, auf welche sich auch der Schlamm verteilen mufs.

Wird bei der gegossenen Elektrode der Schlamm, der sich im feuchten Zustande leicht entfernen läfst, abgebürstet, so geht die Spannung wieder auf ihren ursprünglichen Wert herunter, und die Stromstärke steigt. Es wurde versucht, ob höhere Stromdichte die Isolation bezw. den Übergangswiderstand verhindern könnte. Dies war nicht der Fall. Auch bei einer Stromdichte von 70 Amp./dm^2 ging in der Pfeifenanode bei 24 Volt Spannung nach $2^1/_2$ Stunden kaum mehr ein Strom durch, den das Ampèremeter anzeigte, während anfangs bei 6 Volt Spannung 2 Ampère durch den Trog gingen. Hierbei war, um den Einflufs der Temperatur zu ermitteln, die letztere konstant auf 8—10° gehalten worden. Als nun nach 25 Minuten die Isolation immer noch nicht durchbrochen war, wurde um den Trog heifses Wasser fliefsen gelassen. Sowie die Temperatur gegen 20° ging, begann das Ampèremeter wieder einen Ausschlag zu zeigen, und bei noch weiterer Steigerung der Temperatur stieg die Stromstärke rasch auf 3 Ampère; hierbei war die Temperatur 26°. Bei einem anderen Versuch in der Pfeifenanode mit einer Stromdichte von 15 Amp./dm^2 war bei $7^1/_2$° und 24 Volt Spannung während 20 Minuten kein mefsbarer Strom mehr durchgegangen. Es wurde wiederum durch Umspülen mit heifsem Wasser die Temperatur des Bades erhöht. Sobald letztere auf 15° gestiegen war, begann Strom durchzugehen und dieser kam rasch auf 5 Amp. Auf 0.5 Amp. hinunterreguliert, betrug die Spannung nur ca. $2^1/_2$ Volt, wie zu Beginn der Elektrolyse.

Aber auch bei hohen Stromdichten und Temperaturen bis 40° und noch darüber bleibt während der Elektrolyse die Spannung nicht so konstant, wie dies für einen geordneten technischen Betrieb erforderlich wäre.

Es wurde versucht, ob der Verlauf in dieser Beziehung günstiger würde, falls sich an der Anode Überschwefelsäure bildet. Nach

den Arbeiten von ELBS[1] sind für die Entstehung von Überschwefelsäure an der Anode folgende Bedingungen günstig: Große Stromdichte, niedrige Temperatur, eine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.450.

Wie wir gesehen, begünstigt tiefe Temperatur die Isolation. Dies zeigte sich auch bei Anwendung dieser Säure. Wurde mit Eis gekühlt, so ging fast kein Strom durch den Trog, wurde erwärmt, so stieg derselbe wieder an und es ließs sich deutlich SO_2 an der Anode am Geruche konstatieren. Bei dieser stärkeren Säure und hoher Stromdichte scheint sich also thatsächlich etwas von dem vorhandenen Schwefel zu oxydieren. Wegen der zur Bildung der $H_2S_2O_8$ erforderlichen niedrigen Temperatur kann diese keine günstige Einwirkung auf den Spannungsverlauf haben.

Was endlich die Stromausbeute anbetrifft, so ist zu sagen, daſs sie bei Anwendung der gegossenen Elektrode höher ausfällt, als bei gekörntem Erz. Erstere ging bis gegen 90 %, während bei den Versuchen in der Pfeife nicht mehr als 40 % erhalten wurden.

Die Stromausbeute bleibt aber im Laufe der Elektrolyse nicht konstant, sondern sie sinkt, je mehr Schlamm sich in der Anode anreichert. So ergab sich bei einem Versuch mit der Pfeifenanode

nach	12.34	Amp.-Stunden	nur	noch	23.7 %	Stromausbeute
„	38.11	„	„	„	12.2 „	„
„	60.90	„	„	„	4.2 „	„

Zusammenfassung der Untersuchungen über die Schwefelsäure.

Das Verhalten von Schwefelkupfer als Anode in Schwefelsäure ist, abgesehen von den Erfahrungen der Technik beim Marcheseprozeſs, bisher nur durch die im OSTWALD'schen Laboratorium ausgeführte Arbeit von BERNFELD bekannt geworden.

BERNFELD bezeichnet es folgendermaſsen:

Sulfide als Anode in saurer Lösung: Das Metall geht in Lösung, der Schwefel bleibt bei kleinen Stromdichten an der Anode hängen, bei groſsen oxydiert er sich zu Schwefelsäure.

Durch unsere Untersuchungen erscheint das Verhalten des Schwefelkupfers nun völlig aufgeklärt. Es gestaltet sich folgendermaſsen:

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 417 u. 468.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

$$1.\quad Cu_2S + \overset{=}{SO_4} = CuS + CuSO_4,$$

$$2.\quad CuS + \overset{=}{SO_4} = CuSO_4 + S.$$

Am Anfang der Reaktion geht fast nur die erste Reaktion vor sich. Durch den gebildeten Schwefel entsteht ein Übergangswiderstand. Bei technisch denkbaren Stromdichten (es wurden bis 30 Amp./dm² angewendet) liefs sich der Schwefel bei Anwendung von bestleitender Schwefelsäure (1.225) nicht oxydieren.

2. Extraktion mit Natronlauge.

Wie wir bei der Schwefelsäureextraktion gesehen haben, bildet der auf dem Erz an der Anode sich ablagernde Schlamm ein Hindernis für einen regelmäfsigen Verlauf der Elektrolyse. Da der Schwefel einen Hauptbestandteil des Schlammes bildet, so wäre es vorteilhaft, ihn zu entfernen. Die Entfernung desselben kann nach folgenden drei Arten geschehen: 1. mechanisch, und zwar entweder durch zirkulierende Elektrolyte, wie dies BORCHERS in seinen eingangs erwähnten Arbeiten gethan hat, wobei diese Flüssigkeiten die Elektrode abspülen sollen, oder durch mechanische Rührvorrichtungen, wie Schrauben oder rotierende Trommeln, wie solche für elektrolytische Erzverarbeitung im allgemeinen durch mehrere Patente geschützt sind.[1]

Ein zweites Mittel, den Schwefel zu entfernen, ist ein chemisches, nämlich die Oxydation desselben durch gebildete Anionen. Dafs der aus Schwefelsäure erzeugte Sauerstoff dies wenigstens unter den gewählten Bedingungen nicht zu thun im stande ist, geht aus dem früher Gesagten hervor. Auf die Wirkung des Chlors an der Anode in Bezug auf die Oxydation des Schwefels werden wir später noch zu sprechen kommen.

Nun läfst sich als weiteres Mittel zur Entfernung des Schwefels, der durch die Thätigkeit des Stromes entstanden ist, der elektrische Strom selbst anwenden.

Machen wir das Erz zur Kathode, z. B. in Natronlauge, so geht der Schwefel als Ion in Lösung. Die Kupfergewinnung würde dann in zwei Prozesse zerfallen: Erstens in die kathodische Laugerei,

[1] D.R.P. 45774, 1887; D.R.P. 38774, 1886.

um den Schwefel wegzubringen, wobei in der Technik wahrscheinlich Natriumsulfat als Elektrolyt verwendet würde. Die Vorgänge dabei wären folgende: Das Natrium an der Kathode bildet Schwefelnatrium, welches in Lösung geht. An der Anode, wohin das SO_4-Ion wandert, bildet sich Schwefelsäure. An der Berührungsstelle der beiden entstandenen Körper, Schwefelnatrium und Schwefelsäure, würde sich Schwefelwasserstoff bilden, der fortginge. So würde also der Schwefel als Schwefelwasserstoff entfernt und der Elektrolyt würde sich stets regeneriren. Durch geeignete Rührvorrichtungen würde der Vorgang beschleunigt, da sich dann stets wieder neue Mengen Schwefelnatrium und Schwefelsäure umsetzten.

Wäre aller Schwefel weggelaugt, so liefse man die Sulfatlauge abfliefsen und Schwefelsäure zufliefsen, der Strom würde kommutiert und nun das Kupfer, das sich gebildet hätte, anodisch weggelaugt. Da sich noch von der kathodischen Laugerei her Schwefelnatrium im Schlamme befinden würde, müfste letzterer vor Stromschlufs einige Zeit mit Säure versetzt werden, damit der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweichen kann. Thäte man dies nicht, so würde es nachher beim Stromdurchgang geschehen, und der Schwefelwasserstoff würde dann einen Teil des schon extrahierten Kupfers wieder fällen, wodurch die Anfangsstromausbeute wesentlich herabgesetzt würde.

Hätten wir reines Cu_2S zu extrahieren, und nehmen wir an, die Stromausbeute betrage beim kathodischen und anodischen Prozefs gleich viele Prozente, so würden wir gerade halb so viel Strom brauchen, um den Schwefel kathodisch wegzulaugen, als wir nachher nötig haben zur Extraktion des beim vorigen Vorgang gebildeten metallischen Kupfers; denn immer, wenn ein Äquivalent Schwefel als Ion in Lösung geht, so bleiben aus dem Cu_2S zwei Äquivalente an Kupfer in metallischer Form zurück. Es ergiebt sich also dadurch, dafs wir der anodischen Kupferextraktion erst eine kathodische Schwefelextraktion vorangehen lassen, ein Mehrverbrauch an Strom um $50\,^0/_0$. Oder mit anderen Worten: In dem oben angegebenen abwechselnden Betrieb von kathodischer und anodischer Auslaugung müfste erstere stets nur halb so lange Zeit in Anspruch nehmen, wie letztere.

Hierbei ist als Erz reines Cu_2S vorausgesetzt. Im technischen Betriebe ist aber diese Voraussetzung nicht erfüllt, indem in den häufigst vorkommenden Erzen, die geschwefelte Kupferverbindungen sind, dem Kupferkies $Cu_2S.Fe_2S_3$ und dem Buntkupfererz $3Cu_2S$.

Fe_2S_3 ganz beträchtliche Eisenmengen sich vorfinden. Da hier das Eisen ebenfalls an Schwefel gebunden ist, so müfste bei der kathodischen Laugung auch dieser Schwefel extrahiert werden, wodurch sich der Stromverbrauch bei der kathodischen Laugung beträchtlich vermehren würde. Hieraus ist ersichtlich, dafs eine solche abwechselnde Arbeitsweise, bestehend aus kathodischer und nachheriger anodischer Auslaugung nur bei kupferreichen Erzen denkbar ist, während dagegen z. B. bei kupferführenden Pyriten, die davon meist nur wenige Prozente enthalten, allzuviel Strom zur Schwefelextraktion gebraucht würde.

Um den Verlauf der kathodischen Extraktion zu untersuchen, wurden in der Pfeife eine Reihe von Versuchen angestellt. Der Pfeife, die also Kathode war, stand ein Platinblech als Anode gegenüber. Dieses wurde in eine poröse Thonzelle gesteckt, damit der anodische Sauerstoff keine oxydierende Wirkung auf das gebildete Schwefelnatrium ausüben könne. Als Elektrolyt bei diesen Versuchen diente nicht Natriumsulfat, da ja hierbei der Schwefel gröfstenteils entweicht in Form von Schwefelwasserstoff, sondern Natronlauge, wobei der Schwefel als Schwefelnatrium in Lösung bleibt und leicht bestimmt werden kann. Die angewendete Lauge war 4.5 normal.

Da die jeweils verwendete Erzmenge, also auch die darin enthaltene Schwefelmenge nur gering, das Volumen der Natronlauge dagegen grofs war, konnte angenommen werden, dafs sich keine Polysulfide bilden werden, sondern dafs aller Schwefel als NaSH in Lösung geht. In diesem Falle kann der Schwefel leicht durch Titration ermittelt werden, indem man die zur Titration benutzte Laugenmenge erst gehörig verdünnt (je 5 ccm der Lauge wurden zu 200 ccm verdünnt), dann mit Essigsäure ansäuert, wobei Schwefelwasserstoff gebildet wird, der jedoch der grofsen Verdünnung wegen nicht oder nur in Spuren entweicht. Dann titriert man mit $^1/_{100}$ *n* Jodlösung, am besten so, dafs man mit $^1/_{100}$ *n* Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Zuerst wurde nun versucht, ob man auf diese Weise die Menge des als Ion in Lösung gegangenen Schwefels genügend genau bestimmen könne. Zu diesem Zwecke wurde in der Pfeife ein mehrtägiger Versuch in Gang gesetzt, es wurden 15 g Cu_2S kathodisch ausgelaugt. Das hierbei verwendete Erz zeigte folgende Zusammensetzung:

Kupfer	78.1 %,
Schwefel	21.1 „
Eisen	1.1 „
	100.3 %

Hierin ist das Verhältnis von Schwefel und Kupfer $\frac{S}{Cu} = 0.27$.

Nach der Elektrolyse wurde der Schlamm, der sich beim Trocknen stark oxydiert, analysiert und darin ebenfalls das Verhältnis von Schwefel und Kupfer bestimmt. Hier ergab sich $\frac{S}{Cu} = 0.12$. Ferner wurde der Schwefel der Extraktionslauge titriert. Es wurden gefunden 1.6795 g Schwefel. Aus den angegebenen Daten, d. h. der angewendeten Erzmenge von 15 g, und den Verhältnissen von Schwefel und Kupfer im Erz und Schlamm läfst sich berechnen, wieviel Schwefel extrahiert worden ist. Da bei der Elektrolyse die Kupfermenge nicht geändert wird im kathodischen Erz, so erhalten wir die extrahierte Schwefelmenge in Prozenten des im Erz vorhandenen Schwefels, indem wir die Schwefelmenge, die auf einen Gewichtsteil Kupfer kommt, beim Schlamm von dem analog erhaltenen Wert beim Erz subtrahieren, diese Differenz durch den Minuenden dividieren und das Ganze noch mit 100 multiplizieren, also extrahierter Schwefel in Prozenten des Schwefels im Erz

$$= \frac{\frac{S_1}{Cu_1} - \frac{S_1}{Cu_2}}{\frac{S_1}{Cu_1}} 100 = \frac{0.27 - 0.12}{0.27} \cdot 100 = 55.5\,^0/_0.$$

Nach den Analysen von Erz und Schlamm mufs also 55.5 $^0/_0$ des Schwefels extrahiert worden sein; vergleichen wir diesen Wert mit dem durch Titration ermittelten. In 15 g Erz sind nach der Analyse enthalten $15 \cdot 0.2108 = 3.1620$ g Schwefel; die Titration ergab 1.6795 g Schwefel, das giebt in Prozenten $100 \cdot 1.6795 : 3.1620 = 53.1\,^0/_0$.

Der durch Titration erhaltene Wert ist also um 2 bis 3 $^0/_0$ zu klein, so viel von dem Schwefel des Natriumsulfids wurde also durch den Luftsauerstoff oder auch durch etwelchen trotz der schützenden Thonzelle von der Anode herkommenden Sauerstoff oxydiert.

Der Einfachheit wegen wurde diese Bestimmungsmethode des extrahierten Schwefels beibehalten, um die Stromausbeuten an Schwefel bei der kathodischen Auslaugung zu bestimmen; doch ist nach dem Gesagten ersichtlich, dafs diese Werte stets um einige Prozente zu niedrig ausfallen werden. Für die Vergleichung der verschiedenen Stromausbeuten thun diese Ungenauigkeiten nichts zur Sache.

Wenn ein Versuch in Gang gesetzt wird, so steigen bald nach Stromschlufs schwarzbraune Schlieren in dem Elektrolyten auf. Dem Aussehen nach zu schliefsen, konnte es CuS sein. Um dies genauer zu prüfen, wurde etwas von dem verwendeten Erz in die zur Elektrolyse gebrauchte Natronlauge (4.5 *n*) gebracht, und ohne Strom einige Zeit stehen gelassen. Giebt man hierauf Schwefelnatrium hinzu. so bilden sich dieselben schwarzbraunen Wolken, wie sie zu Beginn der Elektrolyse beobachtet worden waren. Der Vorgang ist also der, dafs sich etwas von dem Erz in der starken Lauge löst, und dieses gelöste Kupfer wird dann bei Beginn der Elektrolyse als CuS gefällt. Läfst man das Erz längere Zeit mit der Lauge stehen, so färbt sich die letztere bläulich.

Während der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt gelbbraun, und der Schlamm in der Pfeife nimmt mehr und mehr metallische Beschaffenheit an. So waren in dem oben angeführten Beispiel 55 % Schwefels extrahiert worden, wobei das Verhältnis von Kupfer zu Schwefel von 3.7 auf 8.3 gestiegen war. Während der Elektrolyse ist der Schlamm durchsetzt von hellroten Partien von metallischem Kupfer, beim Auswaschen und Trocknen aber oxydiert sich der Schlamm an der Luft und wird braun. So zeigte z. B. ein so erhaltener Schlamm folgende Zusammensetzung:

Kupfer . . .	88.6 %
Schwefel . . .	6.3 „
Eisen	1.5 „
	96.4 %
Rest: Sauerstoff . . .	3.6 „
	100.0 %

Die fehlenden 3.6 % sind als Sauerstoff in Rechnung zu setzen, der sich mit dem fein verteilten metallischen Kupfer verbunden hat. Rechnen wir das an Schwefel gebundene Kupfer ab, so ergiebt sich, da der Schlamm aufser aus Kupfer nur noch aus Cu_2S bestehen kann, und da in Cu_2S ein Teil Schwefel 3.968 Teile Kupfer bindet, dafs 25.0 % Kupfer an Schwefel gebunden sind. Es befanden sich also in diesem Schlamme noch 88.6 — 25.0 = 63.6 % metallisches Kupfer. Da beim Trocknen des Schlammes 5.6 % Sauerstoff hinzugetreten sind, so zeigt sich, wenn wir in Rechnung ziehen, dafs bei der Bildung von Kupferoxydul 1 g Kupfer 0.126 g Sauerstoff bindet, dafs zur Oxydation von sämtlichem metallischen Kupfer zu Oxydul

8.0 % Sauerstoff nötig wären, und dafs somit im Schlamm fast die Hälfte (45 %) des metallischen Kupfers beim Auswaschen und Trocknen oxydiert wurden.

Die Klemmenspannung des Troges beibt während dieser kathodischen Extraktion sehr konstant, im Gegensatz zu der anodischen Erzextraktion mit Schwefelsäure. Als Beleg dafür mag folgender Versuch gelten:

Datum	Zeit	Amp.	Volt	Temperatur der Kathode
21./I.	10^h 30′	Strom geschlossen		
21./I.	10^h 45′	0.1	3.0	10°
21./I.	11^h 15′	0.1	3.0	
21./I.	3^h	0.1	2.9	
22./I.	9^h 5′	0.1	3.0	
22./I.	2^h 30′	0.1	3.1	16°
23./I.	8^h 45′	0.1	3.1	
23./I.	4^h	0.1	3.1	
24./I.	10^h	0.1	3.1	15°
25./I.	3^h 30′	0.1	3.1	
28./I.	9^h	0.1	3.1	Strom unterbrochen

Es wurden die Anfangsstromausbeuten an extrahiertem Schwefel bestimmt. Für verschiedene Stromdichten wurde gefunden:

Stromdichte:		Anfangsstromausbeute:
35	Amp./100 ccm	22,57 %
3.5	„	44.00 „
0.35	„	56.10 „
0.035	„	72.78 „

Diese Stromausbeuten beziehen sich auf den Zeitpunkt, wenn jeweilen 0.1 Ampère-Stunden pro Gramm Erz durch den Trog gegangen waren.

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, dafs die Stromausbeute mit steigender Stromdichte abnimmt. Die Stromausbeute an in Freiheit gesetztem metallischen Kupfer ist aus dem weiter vorn erörterten Grunde stets das Doppelte der angegebenen Prozentzahlen.

Durch öftere Titration des Schwefels im Verlaufe einer und derselben Elektrolyse konnte die Abhängigkeit der Stromausbeute

von der Zeit ermittelt werden. Es zeigte sich, dafs die Stromausbeute mit der Zeit abnimmt.

Dies zeigt folgender Versuch:

Ampère-Stunden	Stromausbeute an Schwefel
0.618	44.5 %
2.567	22.0 „
4.234	15.45 „
6.702	11.21 „
8.973	8.88 „
9.383	8.86 „

Hierbei waren dann 70 % sämtlichen Schwefels extrahiert.

Der Grund der Abnahme der Stromausbeute mit der Zeit wird folgender sein: An der Kathode bildet sich nach und nach immer mehr und mehr metallisches Kupfer. Die Natriumionen, die an solche metallisch gewordenen Stellen kommen, finden hier keinen Schwefel mehr, so bilden dort unter Wasserstoffentwickelung wieder Natronlauge. Es nimmt die Stromausbeute an Schwefel um so mehr ab, als sich an der Kathode schon metallisches Kupfer gebildet hat.

Der so kathodisch ausgelaugte Schlamm wurde nun erst mit Schwefelsäure gewaschen, um das darin befindliche Schwefelnatrium zu entfernen. Dann wurde Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit (spez. Gew. 1.225) zugegeben, die Pfeife zur Anode gemacht und nun das Kupfer extrahiert, Hierbei zeigt sich, dafs die Klemmenspannung des Troges gut konstant bleibt, ähnlich wie bei der kathodischen Extraktion, solange noch metallisches Kupfer im Schlamm sich befindet.

So ergab ein Versuch in der Pfeife:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
25./II.	12^h 30′	0.1	2.8
25./II.	2^h 30′	0.1	2.9
25./II.	5^h 30′	0.1	3.1
26./II.	9^h 20′	0.1	3.1

Ein anderer Versuch in einem gröfseren Apparat ergab:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
25./II.	12^h 30′	0.1	0.6
25./II.	2^h 30′	0.1	0.7
25./II.	5^h 30′	0.1	0.7
26./II.	9^h 20′	0.1	0.7

Während bei der direkten Erzauslaugung mit Schwefelsäure die Spannung sehr grofsen Schwankungen unterworfen ist, sind letztere relativ klein, wenn man zuerst den Schwefel des Erzes kathodisch weglaugt.

Es wurde nun die Stromausbeute bestimmt. Da sich metallisches Kupfer im Schlamme befindet, so sollte dieselbe hoch ausfallen. Es zeigte sich aber, dafs sie kaum über 60 °/₀ ging, wenn der Schlamm noch beträchtliche Mengen von unzersetztem Cu_2S enthielt. Um zu sehen, ob die schlechte Stromausbeute vielleicht von der schwammigen Beschaffenheit des im Schlamme vorhandenen metallischen Kupfers herrühre, wurde aus Kupfervitriollösung durch Zinnstücke Schwammkupfer niedergeschlagen und dieses elektrolysiert, es ergab 100 °/₀ Stromausbeute, wurde aber dazu ungefähr dieselbe Menge Cu_2S gegeben und wieder elektrolysiert, so ging die Stromausbeute auf 70 °/₀ herunter, danach bedingt also die Anwesenheit von noch unzersetztem Cu_2S im Schlamm eine Erniedrigung der Stromausbeute. Es wäre also im Interesse des anodischen Prozesses möglichst viel von dem Schwefel wegzulaugen, dem steht aber hindernd im Wege, dafs bei der kathodischen Auslaugung die Stromausbeute um so mehr sinkt, als sich schon metallisches Kupfer in dem kathodisch gelaugten Schlamme angereichert hat. Was also die Stromausbeute beim einen Prozefs steigen macht, erniedrigt sie beim andern und umgekehrt.

Zusammenfasung der Versuche über Natronlauge.

Uber das Verhalten von Schwefelmetallen in alkalischer Lösung liegen ebenfalls Angaben von Bernfeld vor. Er sagt: Sulfide als Kathode in alkalischer Lösung: Der Schwefel geht als Ion in Lösung, Bildung von Schwefelalkali; der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück.

Die vorliegenden Unteruchungen bestätigen dies.

Es bildet sich hier keinerlei Übergangswiderstand aus und die Spannung schwankt daher, wie gezeigt wurde, während der Elektrolyse nur wenig.

3. Extraktion mit Salzsäure.

Bei der alkalischen Auslaugung war der Schwefel, der störend auf den Kupfergewinnungsprozefs einwirkt, durch den elektrischen Strom entfernt worden, indem er an der Kathode als Ion in Lösung

gebracht wurde. Bei der Extraktion mit Schwefelsäure hingegen sollte der Schwefel auf chemischem Wege unschädlich gemacht werden und zwar so, dafs der anodische Sauerstoff ihn oxydieren sollte. Wie wir gesehen haben, erfüllt letzterer aber die Erwartungen nicht, die wir in dieser Beziehung an ihn gestellt hatten, und es soll nun versucht werden, ob sich nicht das Chlor hierin als wirksamer erweist.

Zur Elektrolyse diente fünffach normale Salzsäure. Um uns ein Bild über die Angreifbarkeit des Schwefelkupfers durch Chlor und durch die angewandte Salzsäure zu machen, wurde folgender Versuch ausgeführt: In zwei gleichgrofse Bechergläser wurde auf den Boden Schwefelkupfer geschichtet, und die Gläser mit der fünffach normalen Salzsäure gefüllt. In das eine der beiden Gläser wurde aus einem Chlorentwickler Chlorgas eingeleitet. Beide Gläser wurden längere Zeit stehen gelassen und hierauf die Kupfermenge bestimmt, die in Lösung gegangen war. Es zeigte sich folgendes Verhältnis:

Die Salzsäure hatte gelöst:

Nach $7\frac{1}{2}$ Stunden 0.0038 g Cu.
„ 67 „ 0.026 „ „

Salzsäure und Chlor zusammen hatten gelöst:

Nach $7\frac{1}{2}$ Stunden 0.672 g Cu.
„ $43\frac{1}{2}$ „ 1.44 „ „

Hieraus ist ersichtlich, dafs die starke Salzsäure nur in sehr geringem Grade lösend einwirkt auf Schwefelkupfer, das Chlor hingegen in beträchtlichem Mafse, obschon es als molekulares Chlor vorhanden ist. Es liefs sich also erwarten, dafs das naszierende Chlor, wie wir es bei der Salzsäureelektrolyse erhalten, noch wesentlich besser wirken würde.

Es wurde eine Reihe von Versuchen in der Pfeifenanode mit Abzugsrohr ausgeführt. Auch hier geht nach und nach die grauschwarze Farbe des Cu_2S im Erz in die schwarzblaue des CuS über. Über dem Erz sammelt sich eine dunkelbraune Lösung an, die durch das Abzugsrohr der Pfeife kontinuierlich auf den Boden des Elektrolysiergefäfses abfliefst. Dies ist nichts anderes als $CuCl_2$. Dieses ist in verdünnter Lösung blau, in konzentrierterer grün, giebt man dann noch starke Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung braun. Fügt man zu dem Elektrolyten Chlorbaryum, so fällt ein weifser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat aus. Es ist

also der Schwefel des Cu_2S zu Schwefelsäure oxydiert worden. Bei einem Versuch in der Pfeife wurden 13 g Cu_2S vollständig wegelektrolysiert. In der Lösung wurde die Schwefelsäure quantitativ bestimmt; es ergaben sich dabei 2.79 g Schwefel. In 13 g Erz sollten nach der Analyse desselben sich befinden: $13 \cdot 0.211 = 2.743$ g Schwefel. Es ist also thatsächlich in diesem Falle sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert worden; die Stromstärke betrug 0.2 Ampère.

Nach dem Gesagten sind also die Vorgänge bei der Salzsäureextraktion folgende:

$$Cu_2S + 2\bar{C}\bar{l} = CuCl_2 + CuS \qquad (1a)$$

$$\text{oder } Cu_2S + \bar{C}l = CuCl + CuS, \qquad (1b)$$

$$CuS + 2\bar{C}\bar{l} = CuCl_2 + S \qquad (2a)$$

$$\text{oder } CuS + \bar{C}l = CuCl + S, \qquad (2b)$$

$$S + 4H_2O + 6Cl = H_2SO_4 + 6HCl. \qquad (3)$$

Auf die Frage, ob auch die Gleichungen 1b und 2b berechtigt sind, werden wir bei den Ausbeutebestimmungen näher zu sprechen kommen. Von vornherein scheint es nicht wahrscheinlich, dafs Chlorür entstehen kann, da stets freies Chlor in Lösung ist.

Es wurden auch Versuche mit einem eisenhaltigen Kupfererz gemacht. Nach der messinggelben Farbe zu schliefsen, mufste es Kupferkies sein. Die Gangart war in der Hauptsache Quarz, daneben enthielt sie geringe Mengen von Magnesium und Spuren von Calcium.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	8.1 %
Kupfer	30.4 „
Schwefel	30.9 „
Eisen	27.6 „
	97.0 %

Den Rest von 100 % machen die erwähnten Beimengungen aus. Nach Abzug der Kieselsäure ist das Verhältnis der Stoffe folgendes, wenn die Prozentzahl $p = p' \frac{100}{100 - 8.1}$ gerechnet wird:

Kupfer	33.1 %
Schwefel	33.6 „
Eisen	30.0 „
	96.7 %

Das Erz ist also hauptsächlich $Cu_2S.Fe_2S_3$; letzteres würde 35.0 Cu, 34.2 S und 30.8 Fe enthalten. Mit diesem Erz wurden verschiedene Versuche in der Korbelektrode ausgeführt. Die Salzsäure färbt sich bald nach Stromschlufs gelb, da aus dem Erz anfangs hauptsächlich Eisen ausgelaugt wird. Dafs dies der Fall ist, zeigt sich auch am Korbinhalt. Nach und nach verchwindet die messinggelbe Farbe und das Erz bekommt ganz das Aussehen unseres früheren Erzes, des Cu_2S. Auch hier wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, denn wenn der Elektrolyt durch Eindampfen konzentriert und stehen galassen wurde, so krystallisierte Eisenvitriol aus.

Der Verlauf der Klemmenspannung des Troges ist ein ganz verschiedener, wenn wir die Pfeifenanode mit oder ohne Abzugsrohr verwenden. Bei der Pfeife ohne Abzugsrohr bleiben die gebildeten Produkte, so die erwähnte ganz konzentrierte Chloridlösung, in dem Erz darin, sie bedingen hier einen Übergangswiderstand, der die Klemmenspannung sehr stark schwanken läfst. So wie wir aber die Pfeife mit Abzugsrohr verwenden, fliefst die dunkle Lösung kontinuierlich aus der Pfeife in das Elektrolysiergefäfs, und die Spannung wird viel regelmäfsiger. Dafs im Korbe die Spannung ebenfalls regelmäfsig ist, spricht dafür, dafs die Löcher desselben ähnlich wie Abzugsröhrchen wirken, durch welche die schwerere Lösung aus dem Korb herausfliefst.

Für das Verhalten der Spannung während der Versuche sollen zur Bestätigung des Gesagten die nachstehenden Beispiele angeführt werden.

In der Pfeife ohne Abzugsrohr:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
5./III.	11^h 55′	0.17	2.4
5./III.	2^h 20′	0.13	3.8
5./III.	6^h 5′	0.12	5.6
6./III.	9^h	0.03	7.0
6./III.	11^h 30′	0.03	21.4
6./III.	2^h 20′	0.18	3.5
6./III.	3^h 55′	0.03	18.0
6./III.	4^h 20′	0.03	18.3

In der Pfeife mit Abzugsrohr:

Zeit	Amp.	Volt
9^h 5′	1.0	5.0
9^h 25′	1.0	5.5
9^h 40′	1.0	7.0
10^h 20′	1.0	9.0
11^h 20′	1.0	7.0
12^h 10′	1.0	9.0

Aber auch hier läſst die Regelmäſsigkeit im Spannungsverlauf noch sehr zu wünschen übrig.

Im Korb, wo die Spannung am regelmäſsigsten verläuft, zeigte ein Dauerversuch mit dem eisenhaltigen Kupfererz, $Cu_2S.Fe_2S_3$ folgendes:

Datum	Zeit	Amp.	Volt
7./V.	6^h 30′	4.25	2.2
8./V.	9^h 50′	4.1	2.0
9./V.	9^h 10′	4.2	2.3
10./V.	10^h 30′	4.1	2.4
10./V.	6^h	4.2	2.4
11./V.	11^h 30′	4.2	2.4

Die Stromausbeute wurde folgendermaſsen bestimmt: Eine abpipettierte Menge der auf einen Liter verdünnten Lösung wurde eingedampft, dann in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht, nach der Vorschrift in Neumann, Elektroanalyse, mit Ammonnitrat und Ammoniak versetzt und elektrolysiert. Doch kann dies nur so gemacht werden, wenn kein Eisen in Lösung ist. Es wurde daher versucht, die eingedampfte Chloridlösung einige Zeit mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu digerieren, um möglichst viel von der Salzsäure wegzubringen und dann zu elektrolysieren. So lange die Lösung, die so elektrolysiert wird, sehr verdünnt ist, wird das Kupfer schön hellglänzend abgeschieden; bei gröſserer Konzentration ist dies nicht mehr der Fall. Es wurde daher folgende Bestimmungsmethode beibehalten, die keinen dieser Übelstände aufweist und bei der das Abdampfen der Salzsäure wegfällt: Eine abpipettierte Menge der Lösung wurde mit Natronlauge im Überschuſs versetzt, wobei Kupfer und Eisen als Hydroxyde aus-

fallen. Dann wird filtriert, das Filter über die Platinschale gebracht in welcher die Elektrolyse vor sich gehen soll, durch Bespritzen mit ziemlich starker Salpetersäure der Niederschlag auf dem Filter gelöst, letzteres ausgewaschen und der Säuregehalt der Schale auf das richtige Mafs ergänzt. Bei der nachfolgenden Elektrolyse scheidet sich nur das Kupfer ab. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr gut überein, wenn man nur darauf achtet, dafs nicht beim Filtrieren der Hydroxide anfangs etwas Kupferhydroxyd durchs Filter geht, was leicht durch Erwärmen der Lösung vermieden werden kann.

Es wurden verschiedene Versuche in der Pfeifenanode ausgegeführt und jeweils die Stromausbeute bestimmt; als solche wollen wir wie bis dahin den mit 100 multiplizierten Quotienten aus der beim Versuche gefundenen Kupfermenge zu derjenigen des Voltameters verstehen.

Die Versuche wurden je eine Stunde lang fortgesetzt bei verschiedenen Stromstärken. Es ergaben sich folgende Zahlen für die Stromausbeute:

Ampère.	Stromausbeute.
0.1	146.8 %
0.5	123.9 „
1.0	116.3 „
2.0	123.6 „
3.0	139.5 „

Das heifst, es wurde stets mehr Kupfer ausgeschieden als im Voltameter, und zwar in einem Versuche fast um die Hälfte mehr. Es fragt sich nun, wie diese Erscheinung zu erklären sei. Dafs die Salzsäure als solche nur sehr wenig löst, zeigt der zu Anfang der Versuche über Salzsäure angeführte Versuch zur Bestimmung der Löslichkeit des Cu_2S in Salzsäure und Chlor; die Salzsäure kann also diese Erscheinung nicht bedingen. Chlor hat, wie derselbe Versuch zeigt, die Fähigkeit, das Erz zu lösen, in beträchtlichem Mafse. Nun ist allerdings bei der Elektrolyse der Salzsäure stets freies Chlor in Lösung, aber dieses kann nicht die Ursache sein, dafs mehr gelöst wird, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, denn es wird ja selber nach diesem Gesetz abgeschieden und kann, wenn es auch quantitativ genau das Kupfer als Chlorid in Lösung bringt, nicht mehr davon lösen, als das Voltameter angiebt; etwas anderes wäre es, wenn noch extra Chlor in den elektrolytischen Trog eingeleitet werden würde. Es bleibt also nur eine Erklärung, nämlich die,

dafs das Kupfer als Chlorür in Lösung geht, d. h. dafs wenigstens zum Teil sich Kuproionen an der Elektrolyse beteiligen. Dafs diese auch nach Beendigung der Elektrolyse noch als solche vorhanden sind, werden die folgenden Analysen zeigen. Das in Lösung befindliche freie Chlor ist also nicht im stande, die einmal gebildeten Kuproionen sofort zu Kupriionen zu oxydieren, und das an der Anode sich bildende, also naszente Chlor, das da im Überschufs vorhanden ist, ist nicht im stande zu bewirken, dafs nur Chlorid sich bilden kann, sondern es bildet sich mit diesem stets noch Chlorür und zwar, wie wir sehen werden, in beträchtlicher Menge. Die Untersuchung geschah in folgender Weise:

15 g Cu_2S wurden in der Pfeife bei 1 Ampère etwas über 2 Stunden elektrolysiert und dann die Stromausbeute bestimmt. Dazu war die Lösung auf einen Liter verdünnt worden. Je 50 ccm wurden zur Kupferbestimmung benutzt und ergaben 0.1823 und 0.1824 g Kupfer. Das Voltameter zeigte 2.8048, unsere Lösung enthält im Liter 3.647 g, die Stromausbeute beträgt 130.03 %. In unserem Elektrolyten werden sich folgende Ionen vorfinden: Kupriionen, Kuproionen, Chlorionen, Wasserstoffionen der Säure und endlich SO_4-Ionen, die durch Oxydation des Schwefels durch das Chlor gebildet worden sind. In Lösung befindet sich ferner molekulares Chlor. Zuerst wurde das letztere durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt und durch Auffangen in Jodkaliumlösung bestimmt. Die Titration des ausgeschiedenen Jods ergab einen Verbrauch von 5.5 ccm $^1/_{10}$ *n* Natriumarseniatlösung, entsprechend 0.020 g freiem Chlor. Im folgenden gehen wir darauf aus, das Verhältnis von Kupri- und Kuproionen im Elektrolyten zu ermitteln.

Bezeichnen wir die Anzahl der Kupriatome mit a, die der Kuproatome mit b, die der SO_4-Gruppen mit c, die der Chloratome mit d und die der H-Atome mit e; dann seien von den a-Kupriatomen a_1 an Chlor, a_2 an SO_4 gebunden, dasselbe gelte für e_1 und e_2 beim Wasserstoff. Die Kuproatome können nur an Chlor gebunden sein. Die Gesamtzahl der Kupferatome, die wir elektrolytisch bestimmt haben, sei m.

Es hat also unsere Lösung folgende Zusammensetzung:

a_1	Moleküle	$CuCl_2$,
b	„	$CuCl$,
a_2	„	$CuSO_4$,
$\frac{e_2}{2}$	„	H_2SO_4,
e_1	„	HCl.

Quantitativ können wir sämtliche Ionen bestimmen, also die Gröfsen, m (Kupfer), c (SO_4-Gruppen), d (Chloratome), e (Wasserstoffatome), und wir berechnen daraus das Verhältnis von Kupro- und Kupriionen folgendermafsen:

Anzahl der SO_4-Ionen nach obiger Zusammenstellung: $a_2 + \frac{e_2}{2}$; also giebt die Gleichung:

$$a_2 + \frac{e_2}{2} = c; \tag{1}$$

Anzahl der Chloratome: $2a_1 + b + e_1$; also haben wir:

$$2a_1 + b + e_1 = d. \tag{2}$$

Endlich gelten noch die Beziehungen:

$$a + b = m \tag{3}$$

$$a_1 + a_2 = a \tag{4}$$

$$e_1 + e_2 = e. \tag{5}$$

In diesen fünf Gleichungen sind die sechs Umbekannten a_1, a_2, a, b, e_1 und e_2. Es ist nun ohne weiteres klar, dafs wir niemals die Gröfsen a_1, a_2, e_1 und e_2 aus diesen Gleichungen berechnen können, da diese Gröfsen ja durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt sind. Würden wir die Gleichung, die sich aus dem letzteren ergiebt, noch hinzunehmen, so könnten auch diese berechnet werden, falls die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht dieser sämtlichen Stoffe bestimmt wäre. Für die Entscheidung unserer Frage nach der Anzahl der Kupro- und Kupriatome brauchen wir die vier erwähnten Gröfsen nicht zu kennen, und wir werden versuchen, sie aus unseren Gleichungen zu eliminieren. Da die Werte für a und b nicht von a_1, a_2, e_1 und e_2 abhängen können, mufs die Elimination möglich sein.

Addieren wir die Gleichungen (1) und (2) so erhalten wir, wenn wir zuvor noch die Gleichung (1) mit 2 multiplizieren:

$$2(a_1 + a_2) + e_2 + b + e_1 = 2c + d, \tag{6}$$

und da

$$a_1 + a_2 = a \quad (4), \qquad e_1 + e_2 = e \quad (5) \qquad \text{und } a + b = m, \tag{3}$$

so ergiebt sich aus Gleichung (6):

$$2a + b + e = 2c + d \text{ oder:}$$

$$2a + (m - a) + e = 2c + d,$$

$$a + m + e = 2c + d,$$

$$a = 2c + d - m - e. \tag{7}$$

und da $a + b = m$, so ist

$$b = m - a = m - 2c - d + m + e,$$
$$b = 2m - 2c - d + e. \quad (8)$$

Rechnen wir endlich noch die Kupri- und Kuproatomzahlen in Prozenten des Gesamtkupfers aus, so erhalten wir:

$$m : a = 100 : \mathrm{Cu^{II}}\,\%,$$

$$\mathrm{Cu^{II}}\,\% = \frac{100}{m}\,(2c + d - e - m),$$

ebenso

$$\mathrm{Cu^{I}}\,\% = \frac{100}{m}\,(2m - 2c - d + e).$$

Die Analysen ergaben folgendes: Kupfer in 50 ccm Lösung: 0.1824 g.

Das Gesamtchlor wurde im GOOCH'schen Tiegel bestimmt. Dazu waren 50 ccm Lösung auf 250 ccm verdünnt worden und von diesen wurden 30 ccm zur Bestimmung benutzt, entsprechend 6 ccm ursprünglicher Lösung. Es ergab sich 2.2116 g AgCl. Bei der SO_4-Bestimmung wurde gefunden: 0.0225 g $BaSO_4$. Endlich wurde der Wasserstoff, d. h. die freie Säure, durch Titration mit normaler KOH bestimmt. Als Indikator dient dabei das Kupfer, das in Lösung ist und bei Überschufs von Lauge Hydroxyd bildet. Titriert man auf schwarzem Untergrund, so kann man die ersten Flöckchen von Hydroxyd leicht sehen, und der Neutralisationspunkt ist sehr scharf, was dadurch konstatiert werden kann, dafs man, wenn man Überschufs an Lauge zugiebt und mit normaler Säure zurücktitriert, zum selben Punkte gelangt. Es wurden gebraucht zur Neutralisation von 50 ccm Lösung 124.60 ccm normale KOH, entsprechend derselben Menge normaler Säure in Lösung. Rechnen wir nun aus den gefundenen Mengen die Atomverhältnisse aus, so erhalten wir, alles bezogen auf 1000 ccm Lösung:

$$SO_4\text{-Gruppen:} \quad \frac{0.0225 \cdot 1000}{233.46 \cdot 50} = 0.002,$$

$$\text{Cl-Atome:} \quad \frac{2.2116 \cdot 1000}{143.38 \cdot 6} = 2.572,$$

$$\text{Cu-Atome:} \quad \frac{0.1824 \cdot 1000}{63.6 \cdot 50} = 0.057,$$

$$\text{H-Atome:} \quad \frac{0.1246 \cdot 1000}{50} = 2.492.$$

Setzen wir diese Werte in unsere Formeln für $Cu^{I}\%$ und $Cu^{II}\%$ ein, so erhalten wir:

$$Cu^{I}\% = \frac{100}{0.057} \cdot 0.031 = 54.4,$$

$$Cu^{II}\% = \frac{100}{0.057} \cdot 0.069 = 45.6.$$

Es sind also in dem Elektrolyten 54% Kuproionen und 46% Kupriionen vorhanden.

Bei den angegebenen Zahlen für die Mengen der Atome sind bei allen mit Ausnahme des Wasserstoffs die dritten Dezimalstellen noch als sicher anzusehen, bei der Titration der Säure kann der Fehler nicht wohl mehr als ± 0.1 ccm betragen, was einer Einheit der dritten Dezimale entspricht. Nehmen wir also an, die letztere sei mit einem Fehler von einer Einheit plus oder minus behaftet; dann ist es auch der Zähler des Ausdruckes für $Cu^{I}\%$ und $Cu^{II}\%$, und da der Nenner, der die Kupfermenge angiebt, einen Fehler enthält, der kleiner ist als ± 0.001, so ergiebt sich, dafs der Gesamtfehler ungefähr $\pm 3\%$ betragen kann, indem der Faktor 0.031 im Zähler mit einem Fehler von ± 0.001 behaftet sein kann.

Es wurde dann das Verhältnis der Kupro- und Kupriatome noch nach einer anderen Methode bestimmt, und zwar wie folgt: Es wurde die von Chlor befreite Lösung mit normaler KOH titriert, bis zum Erscheinen der ersten Spur von Kupferhydroxyd. Das giebt die Menge der freien Säure. Dann wurde ein Überschufs von KOH zugegeben und zwar in abgemessener Menge. Man erwärmt die Flüssigkeit in einer Porzellanschale, läfst absitzen, filtriert das Kupferhydroxyd ab, löst es dann in Salpetersäure auf und bestimmt das Kupfer elektroanalytisch. Das Filtrat enthält die überschüssige Lauge. Diese wird mit normaler Säure zurücktitriert. Als Indikator ist hierbei Methylorange anzuwenden, da bei Anwendung von Phenolphtaleïn Störungen eintreten wegen der CO_2, die immer noch in der Flüssigkeit ist von dem Austreiben des Chlors her. Die Differenz zwischen dem zugesetzten Überschufs an normaler KOH und der durch Rücktitration gefundenen Menge giebt diejenige Quantität von Lauge an, die zur Fällung des Kupfers gebraucht wurde.

Es sei die Anzahl der Cu-Atome gleich p, diejenige der OH-Gruppen, gefunden durch die beschriebenen Titrationen, sei q. Falls nur Chlorid in Lösung wäre, müfste $p = \frac{q}{2}$ sein, wäre nur Chlorür anwesend, so müfste $p = q$ sein.

Allgemein ausgedrückt, der Überschufs von q über p giebt uns die Anzahl der Kupriatome, dieselbe ist also gleich $q-p$, und da die Gesamtzahl der Cu-Atome gleich p ist, so mufs die Anzahl der Kuproatome gleich sein:

$$p-(q-p)=2p-q.$$

In Prozenten umgerechnet:

$$Cu^{II}\,\% = \frac{100}{p}(q-p); \quad Cu^{I}\,\% = \frac{100}{p}(2p-q).$$

Es wurden auch hier 50 ccm der Lösung zur Analyse verwendet. Zur Titration der freien Säure waren gebraucht worden 124.60 ccm normale KOH. Dann wurde ein Überschufs von 23 ccm KOH zugegeben. Die Rücktitration mit normaler Salzsäure ergab: 18.73 ccm normaler KOH; also waren zur Fällung des Kupfers gebraucht worden 4.27 ccm normale Kalilauge.

Bestimmen wir das Verhältnis der Atomzahlen. In den 50 ccm Lösung sind enthalten (Cu nach früherer Bestimmung):

$$\frac{0.1824}{63.6} = 0.00287 \text{ Kupferatome} = p$$

$$\text{und } 0.00427 \text{ Hydroxylgruppen} = q,$$

also haben wir:

$$Cu^{II}\,\% = \frac{100}{p}(q-p) = 100\cdot\frac{0.00140}{0.00287} = 48.8,$$

$$Cu^{I}\,\% = \frac{100}{p}(2p-q) = 100\cdot\frac{0.00147}{0.00287} = 51.2.$$

Nach dieser Bestimmung sind 51 % Kuproatome in dem Elektrolyten und 49 % Kupriatome. Die erste Methode ergab 54 % Kupro- und 46 % Kupriatome. Bei der letzteren Bestimmungsart ist der Fehler etwas gröfser als bei der ersten, wiederum wegen der Titration. Der maximale Fehler mag hier etwa bei $\pm 5\,\%$ liegen.

Es ist also damit nachgewiesen, dafs Chlorür sich in der Lösung befindet und zwar ca. 53 %. Wenn nun kein Stromverlust bei der Elektrolyse stattgefunden hätte, so sollte die Stromausbeute ca. 153 % betragen haben, da die 47 Kupriatome 47 % der Ausbeute ergeben, die 53 Kuproatome aber 2:53 = 106 %; das macht zusammen 153 %. Wie wir aber gleich zu Anfang der Untersuchung konstatiert haben, ist ein Stromverlust an der Anode eingetreten, da ja im Elektrolyten 0.020 g freies Chlor gefunden wurden. Der gröfsere Teil von

freiem Chlor wird während der Elektrolyse entwichen sein. Die Stromausbeute ergab daher nur ca. 130 %.

Endlich wurde versucht, ob man die Chlorürbildung nicht auch beobachten könnte. Da sich das Chlorür in der angewandten starken Säure (5 normal) löst, so wurde jetzt eine Elektrolyse mit der Pfeife mit Abzugsrohr und einer 1/2 normalen Salzsäure in Gang gesetzt. Kurze Zeit nach Stromschlufs begann eine feine, weifse, pulverige Masse durch das Abzugsröhrchen herunter zu fliefsen. Einzelne Partikelchen blieben darin hängen, sie wuchsen an und fielen von Zeit zu Zeit herunter. Auf dem Boden des Elektrolysiergefäfses aber sammelte sich das so gebildete Chlorür als feiner Schlamm an; die Chlorürbildung war also auch durch direkte Beobachtung festgestellt.

Das Chlorür bildet sich also sowohl bei der Elektrolyse verdünnter wie konzentrierter Säuren; auch eine ganz konzentrierte Salzsäure (ca. zehnfach normal) ergab 136 % Stromausbeute.

Auch ist nicht eine bestimmte Stromdichte dazu erforderlich, indem sich Chlorür bei den verschiedensten Stromdichten bildete, wie folgende Zusammenstellung von Stromausbeuten ergiebt. Die Versuche wurden in der Pfeifenanode ausgeführt und beziehen sich auf die Dauer von 3 Ampère-Stunden.

Zeit	Stromstärke	Stromausbeute.
30 Std.	0.1 Amp.	137 %
6 „	0.5 „	124 „
3 „	1.0 „	128 „
1.5 „	2.0 „	134 „
1 „	3.0 „	139 „

Bei der Elektrolyse verdünnter Säuren bei Anwendung von Cu_2S als Anode macht sich noch eigentümlich bemerkbar, dafs sich metallisches Kupfer im Anodengefäfs bildet. Dies wurde bei Anwendung von 0.5 normaler und 2.0 normaler Salzsäure beobachtet, bei fünffach normaler Säure dagegen sieht man keine Kupferbildung mehr an der Anode, ebenso nicht bei stärkeren Säurekonzentrationen. Die Erklärung für diesen Umstand scheint mir so zu sein: Die einzelnen Erzkörnchen spielen, wenn auch unvollkommen, bei der Elektrolyse die Rolle von Zwischenleitern, sie wirken also einerseits als Anode, andererseits als Kathode, und auf letzterer schlägt sich dann etwas Kupfer nieder. Dafs man die Erscheinung bei stärkeren

Säuren nicht beobachtet, rührt wohl daher, dafs es sich da sekundär wieder löst, vielleicht weniger wegen der stärkeren Salzsäure, als vielmehr darum, weil die Entladungsprozente an Chlor in starken Säuren sehr überwiegen, während diejenigen an Sauerstoff abnehmen, wie HABER und GRINBERG[1] gezeigt haben, und das Chlor kräftiger oxydierend wirkt als Sauerstoff.

Als Anodenmaterial wurde bei den Versuchen mit der Korbelektrode ein Kohlenstab verwendet von ca. 1 cm Durchmesser, um welchen das Erz geschichtet war. Bei den ersten, mehrere Tage dauernden Versuchen mit fünffach normaler Säure und einer Stromstärke von 4 $^1/_2$ Amp. zeigte es sich, dafs der Kohlenstab vollständig durchgefressen wurde. Da die Kohle beständig ist gegen Chlor, nicht aber gegen ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff, so wurde eine noch stärkere Salzsäure, von der Dichte 1.130 (also ca. 7 normal) angewendet, und es zeigte sich, dafs bei den folgenden Versuchen die Kohle nur noch wenig angegriffen wurde. Dasselbe konnte mit der zuerst angewandten Säure erreicht werden, wenn dieselbe mit Kochsalz gesättigt wurde.

Diese Beobachtungen stimmen überein mit den Resultaten, welche niedergelegt sind in der vorhin erwähnten Arbeit von HABER und GRINBERG über die Elektrolyse der Salzsäure.

Nach BUNSEN's Messungen soll bei der Elektrolyse von ca. 6 $^1/_2$ normaler HCl keine Spur von Sauerstoff an der Anode mehr auftreten. HABER und GRINBERG fanden, dafs schon bei Anwendung von dreifach normaler Säure die Entladungsprozente an Sauerstoff in den Bereich der Versuchsfehler der technischen Analyse fallen. Da nach meiner Beobachtung bei der Elektrolyse von Cu_2S mit fünffach normaler Säure die Kohle ganz durchgefressen wurde, und es doch nicht wahrscheinlich ist, dafs die Spuren von Sauerstoff, die sich dabei entwickeln sollten, daran schuld sind, so liegt die Annahme nahe, dafs die Gegenwart des Erzes die Entladungsprozente an Sauerstoff vermehrt.

Dafs ein Kochsalzzusatz zu der Säure vermindernd auf die Sauerstoffbildung einwirkt, ergiebt sich auch aus folgenden Angaben in der erwähnten Arbeit von HABER und GRINBERG: Die Verfasser untersuchen den Einflufs von Zusätzen wie NaOH und $Mg(OH)_2$ zu der Salzsäure, und sie finden, dafs hierdurch die Entladungsprozente Sauerstoff nicht wesentlich geändert werden. So wurde z. B. nor-

[1] *Z. anorg. Chem.* **16**, 198. 329 ff.

male Salzsäure zu $^2/_3$ mit NaOH neutralisiert und die Sauerstoffentwickelung änderte sich wenig. Dies stimmt aber mit meiner Beobachtung gut überein; denn wenn wir normale Säure zu $^2/_3$ mit NaOH sättigen, so erhalten wir $^1/_3$ normale Säure mit einem Gehalt an Kochsalz; also mit anderen Worten: Durch einen Kochsalzzusatz können die Entladungsprozente bei $^1/_3$ normaler Salzsäure herabgedrückt werden auf den Wert, den sie bei normaler Säure ohne Kochsalzzusatz haben.

Die Anwendung von Kohle als Anode bei Gegenwart des Erzes in Salzsäure erfordert also zur Elektrolyse eine starke Säure, wobei ein Zusatz von Kochsalz zu derselben sehr förderlich ist.

Zusammenfassung der Untersuchungen über die Salzsäure.

Das Verhalten von Schwefelkupfer gegen Chlorionen ist, soviel mir bekannt, noch nicht besonders untersucht worden. BERNFELD giebt darüber nichts Weiteres an, als was unter „Schwefelsäure“ erwähnt wurde. Das Verhalten ist nach der vorliegenden Untersuchung folgendes:

Das Kupfer geht als Ion in Lösung, und zwar trotz des Chlorüberschusses an der Anode, der sich an einem Chlorgehalt des Elektrolyten zeigt, zum Teil als Kuproion. Es bildet sich also Chlorür. Die Stromausbeute bei der Extraktion kann bis gegen das Anderthalbfache des Voltameters steigen.

Es wurde gezeigt, dafs die Chlorürbildung bei verschiedenen Stromdichten (angewandt wurden 3—90 Amp./dm^2) und bei verschiedenen Säurekonzentrationen (0.1 normal bis 10 normal) erfolgt. Der Schwefel des Cu_2S läfst sich durch das Chlor oxydieren.

II. Elektrolyse von Kupferchloridlösungen.

Kupfer läfst sich elektrolytisch aus saueren Lösungen gut abscheiden, wenn die anwesende Säure entweder Salpeter- oder Schwefelsäure ist. Die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers aus Kupferchlorid geschieht am besten aus ammoniakalischer Kupfer-Ammonnitratlösung. Beim HÖPFNER'schen Kupfergewinnungsverfahren wird das Kupfer aus Chlorürlösung, die durch Salzsäure und Kochsalzzusatz ermöglicht wird, niedergeschlagen, und es haben A. COEHN

und O. Lenz in der eingangs erwähnten Arbeit[1] die Abscheidungsbedingungen des Kupfers aus Chlorürlösungen untersucht.

Die Einwirkung der verschiedenen Faktoren, welche von Einfluſs sind bei der Abscheidung des Kupfers aus Chloridlösung, soll in der folgenden Untersuchung studiert werden.

Wenn wir Kupferchlorid elektrolysieren, so scheidet sich an der Kathode metallisches Kupfer aus, und die Menge desselben bestimmt das, was wir „primäre Ausbeute“ nennen wollen. Neben diesem Abscheidungsvorgang geht ein zweiter einher; da nämlich das Kupferchlorid ein ziemlich gutes Lösungsmittel für Kupfer ist, so wird sich ein Teil des während der Elektrolyse abgeschiedenen Kupfers wieder auflösen. Die Differenz aus der primären Ausbeute und dem gelösten Kupfer giebt uns die „resultierende Stromausbeute“, das heiſst diejenige, welche wir wirklich beobachten. Wenn das Kupferchlorid metallisches Kupfer auflöst, so geschieht dies in der Weise, daſs es sich zu Chlorür reduziert nach der Gleichung $CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$. Dieses Chlorür geht bei Zusatz von Salzsäure und Kochsalz zum Elektrolyten in Lösung; unter Umständen kann es sich aber auch auf der Kathode ansetzen, und so das ausgeschiedene Kupfer verunreinigen. Nach dem Gesagten wird es verständlich sein, daſs die Untersuchung sich auf folgende drei Punkte bezog:

1. Wie groſs ist die resultierende Stromausbeute.
2. Wie groſs ist die Lösefähigkeit der verschiedenen Kupferchloridlösungen für metallisches Kupfer.
3. Welches ist der Reinheitsgrad des abgeschiedenen Kupfers.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde folgende Versuchsanordnung gewählt, die in Figur 5 skizziert ist.

(S. Figur 5, S. 60.)

In dem Thermostaten *a*, der mit einem Toluolregulator *b* zum Konstanthalten der Temperatur versehen ist, stehen zwei Gefäſse, der elektrolytische Trog *c* und das Lösegefäſs *d*. Der Trog *c* enthält eine Anode aus Kohle, die in einer kleinen porösen Thonzelle *e* steckt, und eine Kathode *f* aus Platin. Ferner sind noch ein Thermometer *g* und ein Witt'scher Rührer *h* darin. Im Lösegefäſs *d* befindet sich ein eben solcher Rührer, und ein Kupferblech *i*, dessen

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, 25.

beiderseitige Oberfläche etwas gröfser ist als die einseitige Fläche der Platinkathode *f* im elektrolytischen Trog. Beide Rührer werden von dem kleinen Elektromotor *k* getrieben. Damit die Lösung durch beide Gefäfse zirkulieren kann, ist ein Reservoir *l* angebracht, von dem die Flüssigkeit nach *c* tropft. Von hier gelangt sie nach *d*, wird durch ein Rohr abtropfen gelassen und von Zeit zu Zeit wieder

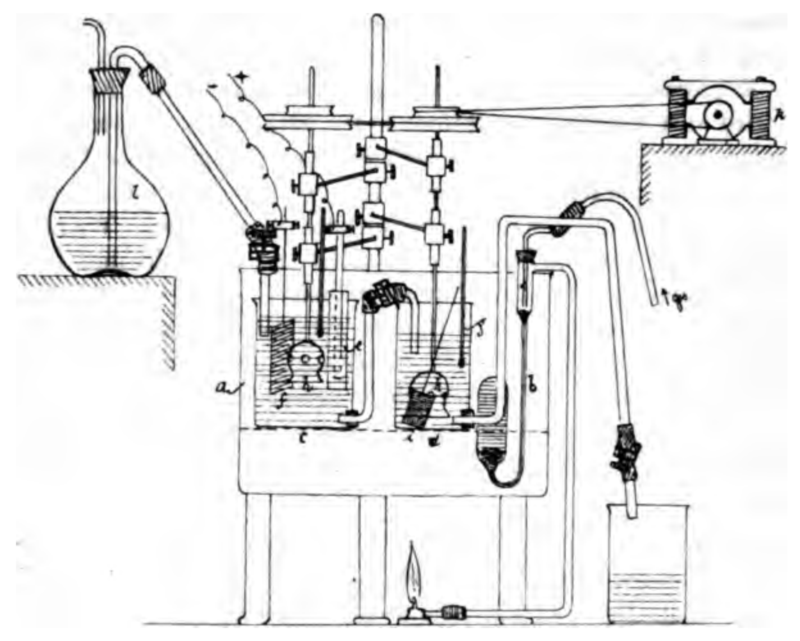


Fig. 5.

in das Reservoir *l* aufgeschüttet. Der Strom für den elektrolytischen Trog wird einer 24 Voltbatterie entnommen.

Während der Strom durch den Trog *c* geht, wird auf dem Platinblech Kupfer niedergeschlagen. Zu gleicher Zeit wird von dem Kupferblech *i* Kupfer unter Chlorürbildung weggelöst. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit soll bewirkt werden, dafs wirklich in dem Lösegefäfs stets dieselbe Flüssigkeit sich befindet wie in dem elektrolytischen Troge. Die resultierende Stromausbeute im Troge ist die Differenz aus abgeschiedenem und wieder aufgelöstem Kupfer. Die Menge des letzteren beobachten wir aber nicht im Troge selbst, sondern im Lösegefäfs. Unter sonst gleichen Umständen wird die so gefundene Menge jedenfalls etwas gröfser ausfallen als die im

elektrolytischen Troge gelöste; denn in letzterem wird durch die Wanderung der Ionen die Umgebung der Kathode etwas an Chlorionen verarmen, es wird also auch die Löslichkeit sich dadurch etwas vermindern. Im Lösegefäfs, durch das kein Strom geht, fällt dieser Umstand weg. Das Thondiaphragma hat den Zweck, das anodische Chlor von dem abgeschiedenen Kupfer fernzuhalten, da sonst dieses ebenfalls auf dasselbe lösend einwirken würde, und zwar in sehr erheblichem Mafse, wie durch Versuche erkannt wurde, die ohne Diaphragma ausgeführt worden waren. Die Zirkulation der Flüssigkeit durch die Gefäfse wurde durch Quetschhähne reguliert. Wie die Versuchsreihe über den Einflufs der Rührgeschwindigkeit gezeigt hat, hängt die ausgeschiedene und die gelöste Kupfermenge sehr wesentlich von der Zirkulationsgeschwindigkeit ab, und es wurde versucht, stets die gleiche Tropfgeschwindigkeit, zwei Tropfen pro Sekunde, festzuhalten. Dafs manchmal zwischen mehreren Parallelversuchen sich Differenzen zeigten, wird zum gröfsten Teil darauf zurückzuführen sein, dafs sich die Zirkulationsgeschwindigkeit nicht immer ganz konstant halten liefs. Damit die Flüssigkeit im elektrolytischen Trog trotz der Zirkulation dieselbe Temperatur hatte wie das Wasser des Thermostaten, war es nötig, dieselbe im Reservoir auf ungefähr die gleiche Temperatur vorzuwärmen, wenigstens dann, wenn die Versuchstemperatur von der Zimmertemperatur stark abwich.

Sollte ein Versuch in Gang gesetzt werden, so wurde eine Platinkathode in den elektrolytischen Trog eingehängt und der Strom geschlossen. Letzterer wurde durch ein in den Kreis eingeschaltetes Kupfervoltameter gemessen. Die Zirkulation der Lösung wurde durch die Quetschhähne reguliert, und so bald genügend Flüssigkeit aus dem elektrolytischen Trog in das Lösegefäfs herübergetropft war, wurde in letzteres das Kupferblech eingehängt. Es wurde nach einer Viertelstunde gegen ein zweites von gleicher Oberfläche ausgewechselt. Nach $^1/_2$ Stunde oder bei manchen Versuchen nach einer Stunde wurden die Platinkathode des Troges und die Kathode des Voltameters gegen andere Bleche ausgewechselt und so ein zweiter Versuch unter gleichen Bedingungen in Gang gesetzt. Sämtliche angegebenen Zahlen von ausgeschiedenen oder gelösten Kupfermengen beziehen sich auf die Zeit von einer Stunde.

Die auf dem Platinblech abgeschiedene Kupfermenge giebt uns ein Mafs für die resultierende Stromausbeute, d. h. es ist die Differenz aus primär abgeschiedener und wieder gelöster Kupfer-

menge. Für die gelöste Kupfermenge im Troge giebt uns diejenige im Lösegefäfs ein, wenn auch nicht ganz genaues Mafs. Addieren wir diese gelöste Kupfermenge zu der im Troge beobachteten ausgeschiedenen Menge, so erhalten wir die primär abgeschiedene Kupfermenge im elektrolytischen Troge, d. h. die Menge, welche bei Abwesenheit von Stromverlust und Nebenreaktionen gleich dem niedergeschlagenen Kupfer auf der Voltameterkathode sein sollte.

Zur Beurteilung der Reinheit des Kupfers auf dem Platinblech wurde letzteres in einem engen hohen Glase mit starker Salpetersäure abgespritzt und aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch in einer Platinschale bestimmt. Da das Eisen, das als Verunreinigung sich im Kupferchlorid befindet, aus sauerer Lösung nicht abgeschieden wird, so kann die Verunreinigung des Kupferniederschlages nur aus Chlorür bestehen, das sich beim Wiederauflösungsprozefs im elektrolytischen Troge mit auf der Kathode niedergeschlagen hat. Das Verhältnis des aus Salpetersäure niedergeschlagenen Kupfers zu der im elektrolytischen Troge auf dem Platinblech abgeschiedenen giebt uns ein Mafs für die Reinheit des letzteren. Ich will gleich hier bemerken, dafs die Zahlen für die Reinheit der Kupferniederschläge blofs etwa eine Genauigkeit bis auf ca. 1 $^0/_0$ haben können, da die jeweils untersuchten Kupfermengen immer nur ca. 0.1 bis 0.3 g betrugen. Immerhin geben uns diese Zahlen ein Bild über das Verhältnis der Reinheit der verschiedenen Kupferniederschläge, bezw. ein Bild des Verhältnisses der im Niederschlag enthaltenen Chlorürmengen.

Es wurde zuerst versucht, beim zweiten der jeweiligen Parallelversuche das Platinblech mit dem beim ersten Versuch darauf niedergeschlagenen Kupfer dazu zu gebrauchen, um im Lösegefäfs daran die Löslichkeit zu bestimmen; es wurden diese Versuche aber bald aufgegeben, da sich bei denjenigen Versuchsbedingungen, wo die Löslichkeit eine hohe ist, oft nicht das ganze Blech mit Kupfer überzieht, und benutzen wir dann diese Bleche nachher dazu, um im Lösegefäfs die Löslichkeit zu bestimmen, so haben wir von Versuch zu Versuch eine andere Oberfläche, an der die lösende Flüssigkeit angreift, und die Zahlen sind nicht brauchbar. Daher wurden dann stets massive Kupferbleche zu den Löseversuchen verwendet.

Es sollten nun die Bedingungen untersucht werden, welche für die Abscheidung des Kupfers aus Chloridlösungen von Wichtigkeit sind. Solche Bedingungen sind: Die Zirkulation der zu elektro-

lysierenden Flüssigkeit, die Stromstärke und Temperatur, die Konzentration der Chloridlauge und die Konzentration von Zusätzen zum Elektrolyten. Als solche Zusätze wurden gewählt: Salzsäure und Kochsalz; erstere darum, weil sie ja stets in Lösung sich befindet, wenn die Erzextraktion in salzsaurer Lösung geschieht, letzteres, weil in der schon öfters erwähnten Arbeit von A. Coehn und O. Lenz über Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorür ohne Diaphragma gesagt wird, daſs ein Zusatz von Kochsalz günstig wirke in Bezug auf die Beschaffenheit des Kupfers, das aus Chloridlösung niedergeschlagen wird.

Die Untersuchung, die den zweiten Teil meiner Arbeit ausmacht, beschäftigt sich mit sechs Versuchsreihen:

1. Über den Einfluſs der Rührgeschwindigkeit.
2. Über den Einfluſs der Salzsäurekonzentration.
3. Über den Einfluſs der Kochsalzkonzentration.
4. Über den Einfluſs der Kupferchloridkonzentration.
5. Über den Einfluſs der Temperatur.
6. Über den Einfluſs der Stromdichte.

Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuchslösungen hergestellt: Eine Kupferchloridlösung mit zwei Molen Kupferchlorid im Liter, eine Kochsalzlösung mit 5 Molen Kochsalz im Liter und eine Salzsäurelösung mit 10 Molen Salzsäure im Liter.

Aus diesen Lösungen wurden jeweilen durch Abpipettieren bestimmter Mengen die verschiedenen Elektrolyte zusammengesetzt.

Es sei hier noch bemerkt, daſs mit Ausnahme der Versuchsreihe über den Einfluſs der Temperatur die letztere stets auf 30° gehalten wurde. Die Stromstärke betrug immer, mit Ausnahme der Serie über den Einfluſs der Stromstärke 0.45 Ampère. Hierbei miſst die einseitige Fläche der Kathode 15 cm^2; in den meisten Versuchen schlug sich aber auch Kupfer zum Teil auf der Rückseite der Kathode nieder.

1. Einfluſs der Rührgeschwindigkeit.

Für diese Versuchsreihe wurde folgender Elektrolyt benutzt:

$$\left.\begin{array}{lll} 0.5 & \text{Mole} & CuCl_2 \\ 0.5 & „ & NaCl \\ 0 & „ & HCl \end{array}\right\} \text{pro Liter.}$$

Die Stromstärke betrug 0.42 Ampère; die Temperatur war 30°. Diese Faktoren wurden während der Versuchsreihe konstant gehalten und nur die Tourenzahl der Rührer variiert und zwar durch Variation des den Motor treibenden Stromes. Die beiden Rührer hatten dieselbe Tourenzahl. Letztere wurde so ermittelt, dafs die Durchgänge des Knotens gezählt wurden, welcher sich an der Übersetzungsschnur zwischen Motor und Rührer befand. Durch Berechnung und durch Zählen bei langsamem Gang des Motors wurde der Faktor ermittelt, mit welchem die Zahl der Knotendurchgänge multipliziert werden mufste, um die Tourenzahl der Rührer zu erhalten. Sehr genau ist diese Methode zwar nicht, aber sie genügt vollkommen für unseren Zweck. In der folgenden Kurventafel und tabellarischen Zusammenstellung wird der Einflufs der Rührgeschwindigkeit dargestellt. Die Bezeichnungen: Ausgeschieden, gelöst, ausgeschieden + gelöst, Voltameter, bedeuten niedergeschlagene, bezw. gelöste Kupfermengen bei den Versuchsbedingungen für die Zeitdauer von einer Stunde. Dies gilt auch für alle folgenden Kurven. Es mufs noch bemerkt werden, dafs als ausgeschiedene Menge diejenige in der Kurve aufgetragen ist, die beim Versuch erhalten wurde; eine Korrektur wegen Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers ist nicht angebracht.

Unter „ausgeschieden“ ist also die pro Stunde im Elektrolysiergefäfs ausgeschiedene Kupfermenge zu verstehen, unter „gelöst“ die zur selben Zeit im Lösegefäfs vom Kupferblech weggelöste. Die Kurve „Voltameter“ zeigt die vom angewandten Strom nach dem Faraday'schen Gesetze abgeschiedene Kupfermenge. Die Kurve „gelöst + ausgeschieden“ giebt nach dem früher Gesagten die primäre Stromausbeute, also die Menge, die erhalten werden sollte, falls kein Kupfer nachträglich durch das Kupferchlorid wieder gelöst würde.

Bei dieser Versuchsreihe enthielt der Elektrolyt, wie oben angegeben, keine Salzsäure. Da zugleich die Kupferlösung ziemlich konzentriert ist, bildet sich eine ziemliche Menge Chlorür in der Lösung, und schlägt sich auf den Gefäfswänden, den Rührern u. s. w. nieder, natürlich auch etwas auf der Platinkathode.

(S. Tabelle 1, S. 65.)

Wie aus der Tabelle und der Kurventafel ersichtlich ist, nimmt mit zunehmender Rührgeschwindigkeit die ausgeschiedene Kupfermenge, also auch die resultierende Stromausbeute, stark ab. Bei

Tabelle 1. Einflufs der Rührgeschwindigkeit.

Tourenzahl	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute %	Primäre Stromausbeute %	Bemerkungen
0	0.3825	0.1328	0.5153	0.4982	16.2	103	Sämtliche Kupferniederschläge enthalten Chlorür.
100	0.2322	0.2526	0.4848	0.5040	46.1	96	
325	0.0281	0.4844	0.5125	0.5035	5.6	102	
625	−0.1190	0.6477	0.5287	0.4923	−24.2	107	
900	−0.2852	0.7603	0.4751	0.4864	−58.6	96	

(Siehe Kurventafel I, S. 66.)

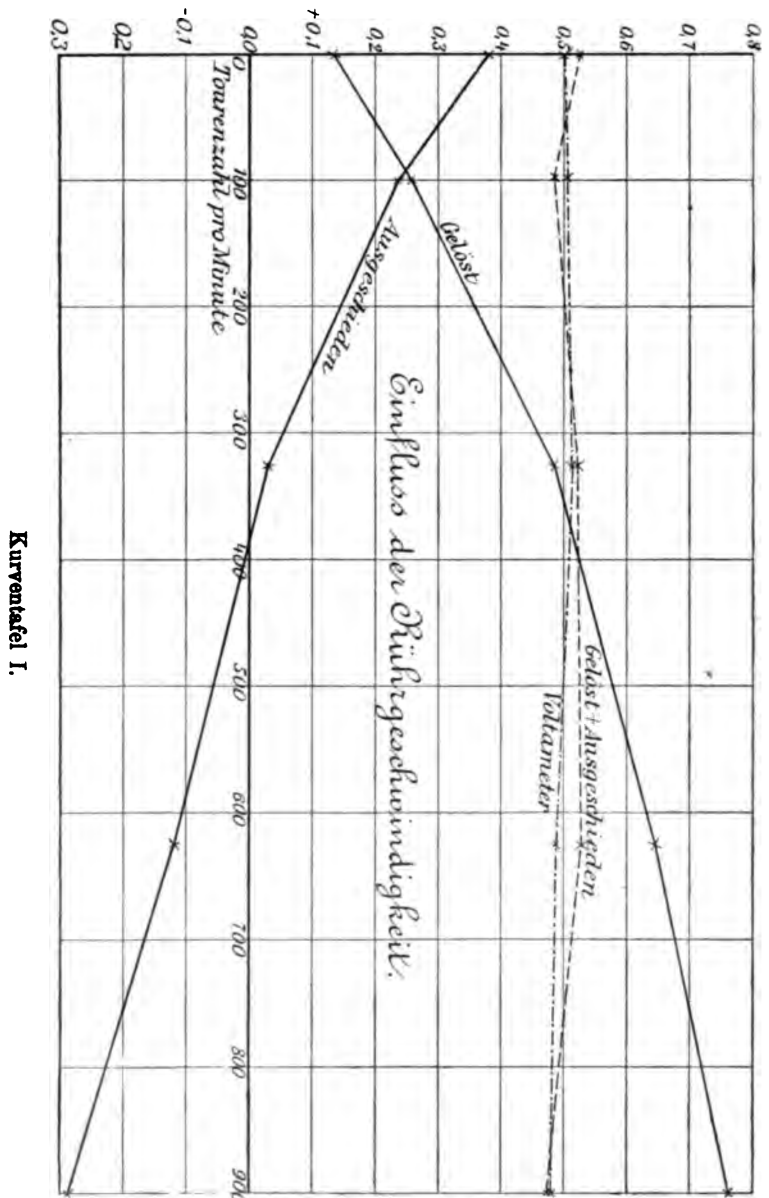
ca. 375 Touren pro Minute wurde an der Kathode schon kein Kupfer mehr abgeschieden. Bei den folgenden Versuchen wurde als Kathode eines der Kupferbleche benutzt, die zum Bestimmen der Löslichkeit im Lösegefäfs dienten, und es zeigte sich, dafs bei 625 Touren an der Kathode bei 0.4 Ampère und 30° Temperatur nicht nur nichts abgeschieden, sondern sogar Kupfer gelöst wurde. Die Löslichkeitskurve steigt mit zunehmender Rührgeschwindigkeit beträchtlich an. Der Grund hierfür ist folgender: Wie nachher bei der Versuchsreihe über den Einflufs des Kupferchlorids näher gezeigt werden soll, ist das Kupferchlorid ein sehr gutes Lösungsmittel für Kupfer, wobei es sich zu Chlorür reduziert. Durch das Rühren werden immer neue Mengen Chlorid zur Kathode geführt und zugleich das gebildete Chlorür davon entfernt, so dafs die starke Zunahme der Löslichkeit mit der Rührgeschwindigkeitszunahme leicht verständlich ist.

Die primäre Stromausbeute scheint nicht von der Rührgeschwindigkeit abhängig zu sein, indem die Kurve „gelöst + ausgeschieden“ ziemlich parallel zur Horizontalachse verläuft. Wie aus der Kurventafel ersichtlich ist, fällt sie nahezu mit der Voltameterkurve zusammen, und aus der Tabelle ist zu entnehmen, dafs sie zwischen 96 % und 107 % schwankt.

Das ausgeschiedene Kupfer enthält Chlorür. Es wurde nur bei den drei ersten Versuchen Kupfer ausgeschieden. Dieses wurde in angegebener Weise untersucht. Die Prozentzahlen für den Gehalt an Kupfer im Niederschlage sind:

Tourenzahl	% Cu im Niederschlag
0	88
100	94
325	97

Es scheint also die vermehrte Rührgeschwindigkeit günstig zu wirken für die Reinheit des Niederschlages, wohl in der Weise, dafs die stark bewegte Flüssigkeit das Chlorür, das sich auf der Kathode absetzt, zum Teil wieder wegspült.



Kurventafel I.

Da die Rührgeschwindigkeit so stark auf die resultierende Stromausbeute einwirkt, wurden bei den folgenden Versuchsreihen die Rührer nicht mehr in Gang gesetzt. Hingegen wurde der Elektrolyt langsam durch die Gefäſse zirkulieren gelassen. Daſs viel auf die Gleichförmigkeit dieser Zirkulation ankommt, wenn man vergleichbare Zahlen erhalten will, dürfte nach dem Gesagten verständlich sein, da auch die Zirkulation eine Bewegung der Flüssigkeit ist. Sie wurde so reguliert, daſs nun stets 2 Tropfen pro Sekunde in die Gefäſse flossen.

2. Einfluſs der Salzsäure.

Der verwendete Elektrolyt hatte die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{r} 0.5 \text{ Mole } CuCl_2 \\ 0.5 \text{ Mole } NaCl \\ \text{variable Mengen von } HCl \end{array}\right\} \text{ pro Liter.}$$

Die Stromstärke betrug 0.42 Amp., die Temperatur 30°. Die Rührer waren nicht in Thätigkeit.

Es wurden nun eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, bei welchen die Salzsäuremenge von 0 Molen bis 6 Molen im Liter variiert wurde. Im letzteren Fall ist also die Lösung in Bezug auf Salzsäure sechsfach normal, und es beginnt hierbei schon sich etwas Kochsalz aus der Lösung auszuscheiden, da seine Löslichkeit durch den Salzsäuregehalt zurückgedrängt wird. Der Elektrolyt nimmt eine immer stärker werdende Braunfärbung an, je mehr Salzsäure ihm zugesetzt wird. Sehr verdünnte Kupferchloridlösung ist blau, die blaue Farbe kommt den Kupriionen zu; wird die Lösung stärker konzentriert, so wird sie grün. Letzteres ist also die Farbe der nicht dissoziierten Molekeln; auch das feste Kupferchlorid ist ja grün. Geben wir noch starke Salzsäure zu, so wird die Lösung braun. Es liegt die Annahme nahe, daſs sich mit der Salzsäure ein komplexes Salz, eine Art Kupferwasserstoffchlorid, bilden wird, dessen Anionen braun gefärbt sind.

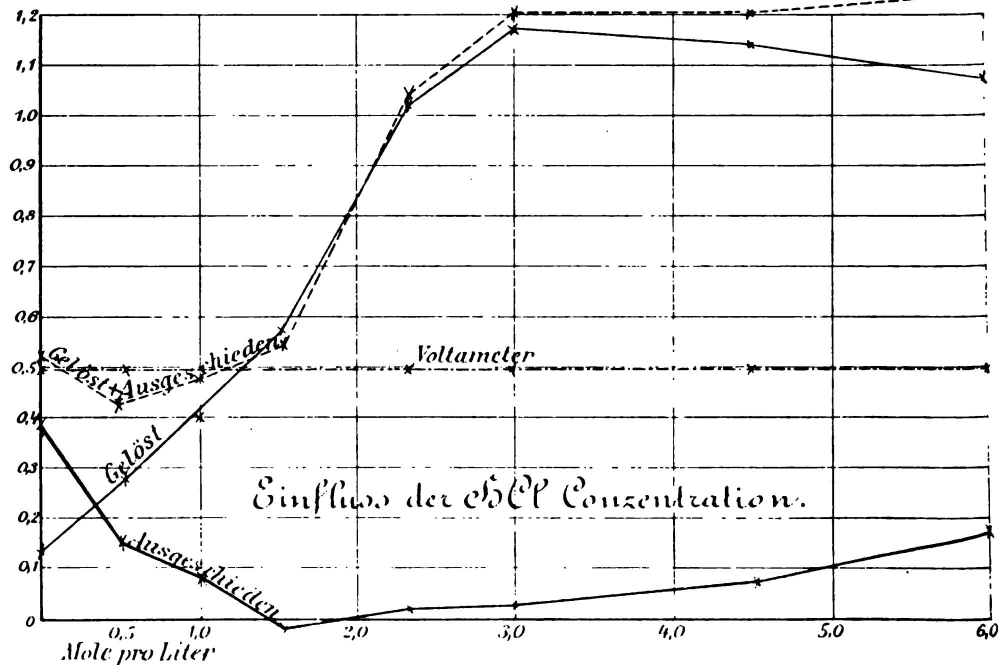
Die Ergebnisse dieser Serie sind in der Tabelle 2 und der dazugehörigen Kurventafel ausgesprochen.

(S. Tabelle 2, S. 68.)

Mit zunehmender Konzentration an Salzsäure fällt die resultierende Stromausbeute stark ab, bei 1.5 Molen HCl wurde sogar

Tabelle 2. Einfluſs der Salzsäure.

Mole HCl pro Liter	Aus-geschieden	Gelöst	Gelöst + aus-geschieden	Voltameter	Resultierende Strom-ausbeute	Primäre Strom-ausbeute	Bemerkungen
0	0.3869*	0.1328	0.5197	0.4982	77.5	104	* Die Niederschläge enthalten Chlorür, namentlich auf der Rückseite des Kathodenbleches, die von d. Stromlinien weniger getroffen wird.
0.5	0.1500*	0.2778	0.4278	0.4972	33.3	86	
1.0	0.0751	0.4018	0.4769	0.4978	15.3	96	
1.5	−0.0402	0.5720	0.5318	0.4948	−8.1	107	
2.25	+0.0284	1.0195	1.0479	0.4984	+5.7	210	
3.0	0.0293	1.1805	1.2098	0.4981	5.9	243	
4.5	0.0679	1.1389	1.2068	0.4942	13.4	244	
6.0	0.1703	1.0726	1.2429	0.4980	34.2	250	



Kurventafel II.

etwas Kupfer an der Kathode gelöst. Bei den folgenden Punkten wurde als Kathode auch wie bei 1.5 Molen ein Kupferblech verwendet.

In der Gegend von 2 Molen beginnt die resultierende Stromausbeute wieder langsam zu wachsen. Die Löslichkeit des Kupfers

nimmt mit wachsendem HCl-Gehalt anfangs rapid zu, nachher schwächer, sie erreicht ein Maximum und beginnt langsam zu fallen. Die primäre Stromausbeute steht zuerst auf der Höhe des Voltameters, beginnt dann rasch zu steigen bis auf den doppelten Wert desselben, geht sogar noch etwas höher, und verläuft dann horizontal.

Diese Erscheinungen lassen sich folgendermafsen erklären: Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Kupferchlorür. Wie wir gesehen haben, bildet sich Chlorür an der Kathode, in dem dort das niedergeschlagene Kupfer zum Teil wieder gelöst wird. Die Salzsäure begünstigt nun eine stete Neubildung von Chlorür an der Kathode, indem sie das dort gebildete Produkt weglöst, oder mit anderen Worten: Die Salzsäure begünstigt die Löslichkeit des Kupfers, indem sie das Chlorür löst. Natürlich löst die stärkere Salzsäure auch etwas mehr metallisches Kupfer als die schwächere, doch ist die Löslichkeit des Kupfers in Salzsäure sehr gering. Des erwähnten Umstandes wegen mufs also die Löslichkeitskurve steigen, diejenige der resultierenden Stromausbeute fallen.

Fügen wir noch mehr Salzsäure zu, so werden wir zu dem Punkte kommen, wo genügend Salzsäure zugegen ist, um sämtliches Chlorür sofort aufzunehmen, ein weiterer Zusatz kann in dieser Richtung nicht mehr viel ändern, und die Kurve für Löslichkeit und resultierende Stromausbeute müfsten ungefähr horizontal gehen. Nun hat aber die Salzsäure noch eine andere Wirkung. Durch ihre Chlorionen wird die Dissoziation des Kupferchlorids zurückgedrängt, dessen Lösefähigkeit für Kupfer nimmt dadurch ab, da ja dann weniger Kupriionen in Lösung sind, und also auch weniger Kupferatome der Kathode deren eine elektrische Ladung aufnehmen können, um als Kuproionen in den Elektrolyten zu gehen. Es mufs also einen Punkt geben, wo die Löslichkeit wieder zurückgeht. Betrachten wir unsere Kurven, so sehen wir, dafs die resultierende Stromausbeute schon zu steigen beginnt, während die Löslichkeit noch stark wächst. Das wäre aus dem Gesagten allein noch nicht verständlich. Wie schon bemerkt, bewirkt der Zusatz von Salzsäure dadurch eine Zunahme der Löslichkeit, weil das gebildete Chlorür von der Salzsäure aufgenommen wird. Der Salzsäurezusatz bedingt also eine Anreicherung an Kuproionen im Elektrolyten. Da aber diese die doppelte Stromausbeute ergeben, so steigt die Kurve für die resultierende Stromausbeute schon an, während die Löslichkeit noch zunimmt. Dafs mit Zunahme des Salzsäuregehaltes sich immer mehr Kuproionen an der Elektrolyse beteiligen, ersieht man am

besten aus dem Verlauf der primären Ausbeute. Während sie anfangs ungefähr gleich der des Voltameters ist, steigt sie bald auf das Doppelte, was sich nicht anders wohl erklären läfst. Merkwürdig ist allerdings dabei, dafs sie sogar über den doppelten Betrag des Voltameters ansteigt. Dafs die wirkliche primäre Stromausbeute im Elektrolysiergefäfs etwas tiefer sein wird als unsere Kurve angiebt, wurde schon eingangs der Untersuchung über die Kupferabscheidung aus Chloridlösungen erwähnt, da jedenfalls die Löslichkeit des Kupfers im elektrolytischen Troge etwas geringer ist, als im Lösegefäfs. Die nächste Umgebung der Kathode zeigt doch stets eine, wenn auch geringe Verarmung an Kupriionen und daher auch eine etwas verminderte Löslichkeit, doch scheint dieser Umstand darum nicht soviel auszumachen, da ja bei geringem Gehalt an Salzsäure die primäre Stromausbeute auch ungefähr auf Voltameterhöhe steht, und da sie sich bei der Versuchsreihe über die Rührgeschwindigkeit in ziemlich engen Grenzen um dieselbe bewegt. Ein Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers, der die Ausbeute etwas zu hoch erscheinen läfst, kann auch nicht viel ausmachen, da das bei starkem Salzsäuregehalt ausgeschiedene Kupfer ziemlich rein war. Wie schon angedeutet, spricht die Farbenänderung der Lösung dafür, dafs bei starker Konzentration an Säuren sich Komplexe zu bilden beginnen; doch ist eine Erhöhung der Ausbeute dadurch nicht möglich, da man doch nicht wohl halbwertiges Cu annehmen kann.

Die Reinheit des Kupfers wird durch vermehrten Salzsäuregehalt in günstigem Sinne beeinflufst. Analysiert wurden allerdings nur die Niederschläge von den Versuchen bei 0, 0.5 und 6 Molen, da die niedergeschlagene Menge bei den zwischenliegenden Punkten klein war. Während bei 0 Molen HCl der Gehalt an Kupfer nur ca. 90 % des Niederschlages betrug, stieg er bei 0.5 Molen auf 94 % und bei 6 Molen auf 99 % an.

Die Ergebnisse dieser Serie deuten darauf hin, dafs man, um keine zu schlechte Stromausbeute zu bekommen, entweder aus ganz schwach sauren Chloridlösungen das Kupfer abzuscheiden hätte, oder dann aus ganz stark sauren. Für die Erzielung gröfserer Reinheit des Kupfers, das heifst zur Erreichung eines Minimalgehaltes an Chlorür, wäre, falls nicht durch andere Zusätze, wie Kochsalz, für die Reinheit des Kupfers gesorgt wird, letzteres günstiger.

3. Einfluſs eines Zusatzes von Kochsalz.

Angewendeter Elektrolyt:

0.2 Mole $CuCl_2$ }
0.2 Mole HCl } pro Liter.
variable Mengen von NaCl }

Stromstärke 0.42 Amp. Temperatur 30°; die Rührer wurden nicht benutzt, nur die Lösung zirkulierte in der angegebenen Weise.

Die zugesetzte Kochsalzmenge wurde variiert zwischen den Grenzen 0 und 3 Mole NaCl pro Liter. Der Salzsäuregehalt ist bei dieser Serie ziemlich niedrig gewählt. Die Ergebnisse sind dargestellt in der Tabelle 3 und der nachfolgenden Kurventafel.

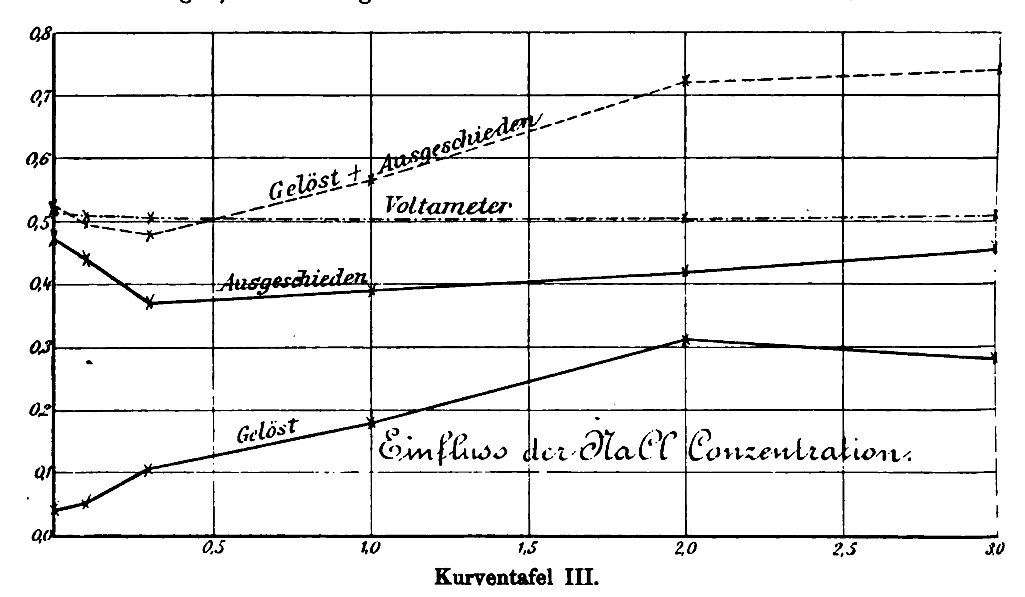
Tabelle 3. Einfluſs des Kochsalzes.

Mole NaCl pro Liter	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0	0.4748	0.0401	0.5149	0.5104	93.0	100.9	Chlorür auf d. Kathode.
0.1	0.4414	0.0511	0.4925	0.5055	87.3	97.4	Chlorür auf d. Kathode.
0.3	0.3717	0.1076	0.4793	0.5016	74.1	95.6	Spuren von Chlorür.
1.0	0.3908	0.1853	0.5761	0.5038	77.6	114.4	Kein Chlorür mehr sichtbar.
2.0	0.4153	0.3123	0.7276	0.5035	82.5	144.5	Kein Chlorür. Cu etwas krystallinisch.
3.0	0.4523	0.2837	0.7360	0.5056	89.3	145.3	Kein Chlorür. Cu stark krystallinisch.

(S. Kurventafel III, S. 72.)

Wenn wir dieses Kurvenbild mit demjenigen bei der Salzsäurereihe vergleichen, so fällt uns eine starke Ähnlichkeit der beiden auf. Es ist dies ja auch nicht verwunderlich, da wir in beiden Fällen Chlorionen zusetzen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Kurventafeln ist der, daſs bei der letzteren derselben die Lösekurve bedeutend tiefer, die Kurve der resultierenden Stromausbeute dagegen bedeutend höher liegt. Die Erklärung für den Verlauf der Kurven ist dieselbe wie bei der Salzsäure, auch das Kochsalz hat die Fähigkeit, das Kupferchlorür zu lösen; ein Zusatz von Kochsalz bewirkt, daſs verdünnte blaugefärbte Kupferchloridlösung grün

wird; es findet also ein Rückgang in der Anzahl der Kupriionen statt, daher auch das nachherige Wiederansteigen der resultierenden Stromausbeute. Auch hier liegt das Minimum der resultierenden Stromausbeute vor dem Maximum der Löslichkeit, das heifst, auch hier bringen Kuproionen, die sich mehr und mehr an der Elektrolyse beteiligen, ein Ansteigen der resultierenden Stromausbeute trotz der



Kurventafel III.

noch ansteigenden Löslichkeit hervor. Dafs dies wirklich der Fall ist, zeigt auch hier die resultierende Stromausbeute. Sie ist anfangs auf der Höhe des Voltameters, steigt aber bald an. Sie steigt aber nicht so stark, wie bei der Salzsäurekurve, und erreicht unter den angewandten Bedingungen nur ungefähr das Anderthalbfache des Voltameterbetrages.

Die Reinheit des niedergeschlagenen Kupfers ist wesentlich abhängig von dem Gehalt der Lösung an Kochsalz, wie dies auch schon von A. Coehn und O. Lenz in der früher erwähnten Arbeit betont wurde. Es wurden analysiert die Niederschläge bei 0, 0.1, 1.0 und 3.0 Molen NaCl. Der Kupfergehalt des Niederschlages betrug:

Mole NaCl	Kupfer
0	93 %
0.1	96 „
1.0	99 „
2.0	99 „

Der geringen analysierten Menge wegen (die Versuche dauerten je nur $^1/_2$ Stunde und es wurden dann die Resultate auf 1 Stunde umgerechnet) können die Versuchsfehler dabei wohl 1 % betragen.

Ein Kochsalzzusatz wirkt also vermindernd auf den Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers. Da die resultierende Stromausbeute höher liegt als bei Salzsäurezusatz, so ist jedenfalls ein Kochsalzgehalt im Elektrolyten vorteilhafter. Bei starkem Zusatz von NaCl schied sich das Kupfer nicht mehr dicht, sondern stark krystallinisch ab.

4. Einfluſs der Kupferchloridkonzentration.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

0.5 Mole NaCl
0.1 „ HCl
variable Mengen von $CaCl_2$
} pro Liter.

Stromstärke 0.42 Amp. Temperatur 30°. Die Rührer sind nicht in Thätigkeit.

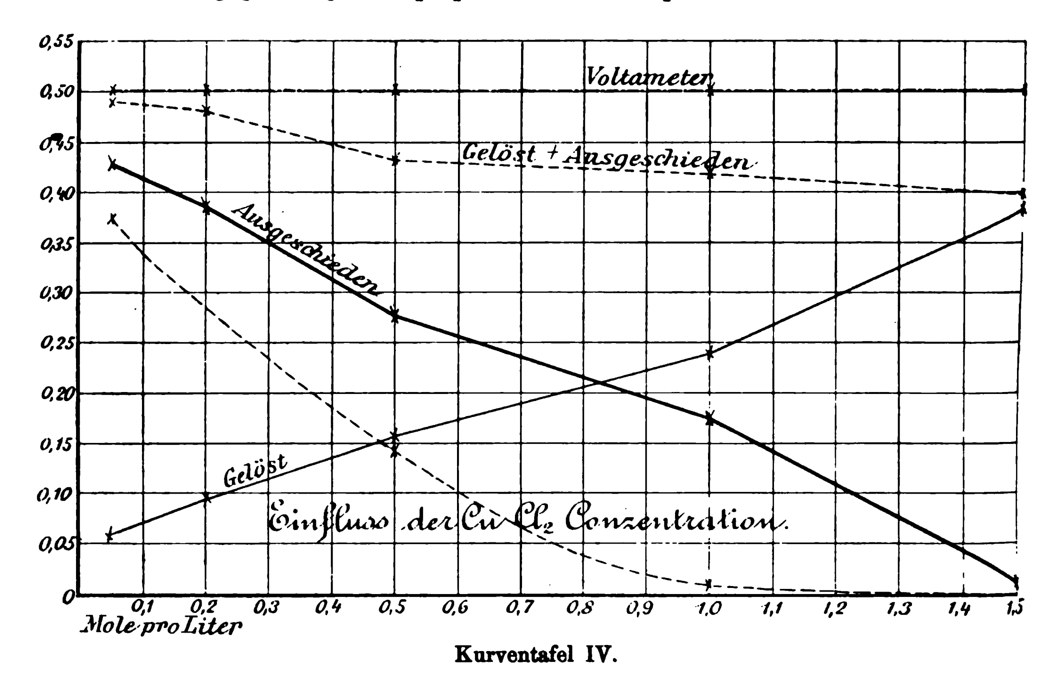
Die Kupferchloridmenge wurde variiert zwischen den Grenzen 0.05 und 1.5 Mole pro Liter.

Die Ergebnisse dieser Serie zeigen Tabelle 4 und zugehörige Kurventafel.

Tabelle 4. Einfluſs der Kupferchloridkonzentration.

Mole $CuCl_2$	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0.05	0.4314 [1]	0.0594	0.4908	0.5010	86.1	79.9	[1] Wasserstoffentwickelung, das Cu ist schwammig.
0.2	0.3868 [2]	0.0968	0.4836	0.5023	77.0	96.3	[2] Nicht mehr schwammig.
0.5	0.2796 [3]	0.1537	0.4333	0.5007	55.8	86.5	[3] Chlorür auf der Kathode.
1.0	0.1764 [4]	0.2458	0.4222	0.5036	35.0	83.8	[4] Der Niederschlag scheint bloſs noch aus Chlorür zu bestehen.
1.5	0.0127 [4]	0.3870	0.3997	0.5048	2.5	79.1	

Wie man sieht, nimmt die resultierende Stromausbeute mit der Zunahme der Konzentration an Kupferchlorid rasch ab, die Löslichkeit dagegen ungefähr proportional der Kupferchloridkonzentration



Kurventafel IV.

zu. Die Kurve für die primäre Stromausbeute ist hier jedenfalls unsicher, nehmen wir die ausgeschiedene Menge zur Konstruktion der Kurve der primären Stromausbeute, so fällt letztere von Voltameterhöhe an etwas nach abwärts. Da hier alle Niederschläge bei gröfserer Kupferchloridkonzentration stark chlorürhaltig sind und zwar, was auf den Verlauf der Kurve sehr von Einflufs ist, in ganz verschiedenem Mafse, so würde die eigentliche Kurve der resultierenden wie auch der primären Stromausbeute anders liegen. Für die analysierten Niederschläge wurde dann das Kupfer, das als Chlorür an Chlor gebunden ist, abgerechnet und nur die Prozente von metallischem Kupfer aufgetragen. Bedeutet x die Prozentzahl Kupfer in dem chlorürhaltigen Niederschlag, so ist die in Prozent ausgedrückte Menge x' des als metallisches Kupfer vorhandenen gleich $2.79x - 179.4$, wie sich durch Abrechnung des Chlorürs leicht ergiebt. Tragen wir in der Kurve der resultierenden Stromausbeute die so erhaltenen Punkte auf, so nimmt sie die Lage der gestrichelten, durch ge-

bogene Linien dargestellten Kurve an. Da sich auch auf dem Kupferblech im Lösegefäfs Chlorür niedergeschlagen hatte, das sich nicht abrechnen läfst, so kann hier über die Kurve der primären Ausbeute nichts gesagt werden. Soviel ist sicher, dafs durch vermehrten Gehalt an Kupferchlorid die resultierende Stromausbeute stark ab-, die Löslichkeit stark zunimmt. Betreffend den Chlorürgehalt des ausgeschiedenen Kupfers ist schon angedeutet worden, dafs derselbe stark von der Kupferchloridkonzentration abhängig ist. Es wurden analysiert die Niederschläge bei 0.05, 0.5 und 1.0 Molen $CuCl_2$. Es ergab sich:

Mole $CuCl_2$	$^0/_0$ Cu im Niederschlag
0.05	95
0.5	83
1.0	64

Wie ersichtlich ist, nimmt der Gehalt an Kupfer ab, derjenige an Chlorür also zu, je konzentrierter die Chloridlösung ist. Berechnen wir nach dem oben angegebenen Ausdruck $x' = x \cdot 2.79 - 179.4$, wobei x die angegebenen $^0/_0$ Cu, x' die als metallisches Kupfer im Niederschlag enthaltenen $^0/_0$ Cu bedeuten, so erhalten wir:

Mole $CuCl_2$	$^0/_0$ Cu-Met. im Niederschlag
0.05	87
0.5	53
1.0	0

Bei dem letzten Versuch besteht also der Niederschlag, wie schon das Aussehen desselben zeigte (siehe Bemerkungen in Tabelle 4) nur aus Chlorür. (Chlorür enthält 64.1 $^0/_0$ Cu).

Die Versuchsreihe über den Einflufs der Kupferchloridkonzentration zeigt also, dafs sowohl die resultierende Stromausbeute, wie auch die Reinheit des Niederschlages mit der Zunahme des Kupferchloridgehaltes im Elektrolyten abnehmen, und daraus ergiebt sich die Folgerung, dafs zur Abscheidung von Kupfer aus Lösungen von Kupferchlorid die Konzentration des letzteren niedrig zu wählen ist. Zu niedrig kann man allerdings auch nicht gehen, da von einer bestimmten Grenze an abwärts das Kupfer schwammig wird, wie der erste Versuch zeigt. Das Schwammigwerden könnte allerdings durch Anwendung geringerer Stromdichte entsprechend vermindert werden.

5. Einflufs der Temperatur.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

0.2 Mole $CuCl_2$ }
0.2 Mole NaCl } pro Liter.
0.2 Mole HCl }

Stromstärke 0.42 Amp. Temperatur variabel. Die Rührer werden nicht gebraucht, blofs Laugenzirkulation.

Die Temperatur wurde variiert innerhalb der Grenzen 12° u. 85°; die Temperaturgrade sind in der Kurventafel als Abszissen aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen Kurventafel und Tabelle 5.

Tabelle 5. Einflufs der Temperatur.

Temperaturgrade	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
12	0.4638	0.0282	0.4920	0.5000	92.7	98.4	
25	0.4572	0.0542	0.5114	0.5052	90.5	101.2	
40	0.3352	0.1196	0.4548	0.5023	66.7	90.5	
60	0.0943	0.2541	0.3484	0.5093	18.5	68.4	
85	−0.4331	0.6488	0.2157	0.5010	−86.4	43.0	

(S. Kurventafel V, S. 77.)

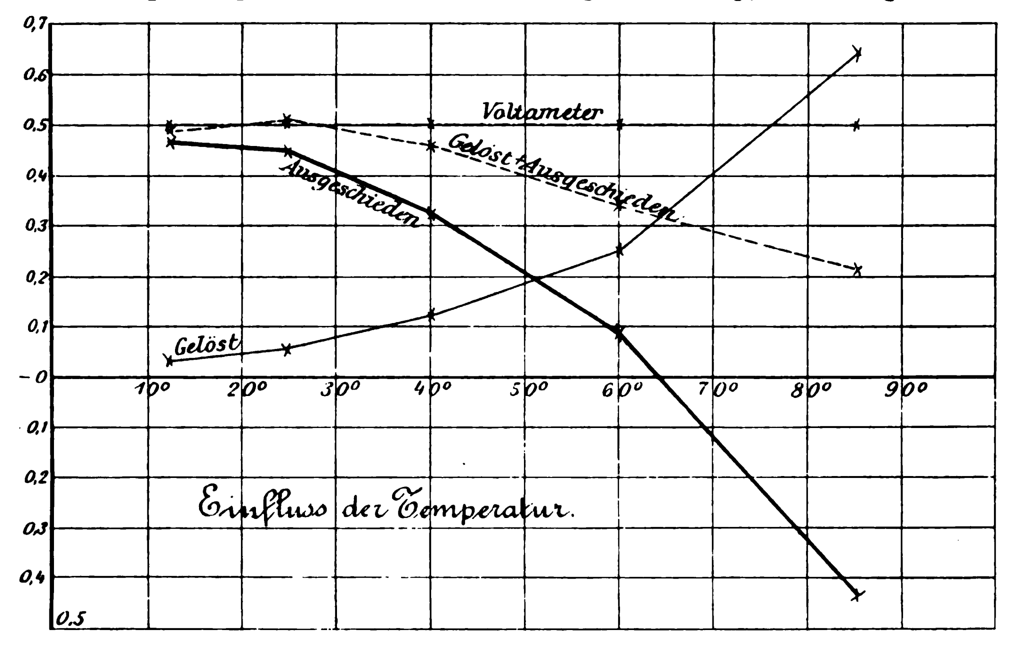
Bei einer Vergleichung dieses Kurvenbildes mit demjenigen, das den Einflufs der Konzentration an Kupferchlorid darstellt, fällt die Ähnlichkeit der beiden sofort ins Auge. Eine Zunahme der Temperatur bewirkt also dasselbe, was eine Vermehrung der Kupferchloridkonzentration, die resultierende Stromausbeute nimmt ab, die Löslichkeit steigt. Wie die Kurve der resultierenden Stromausbeute zeigt, scheidet sich unter den angewandten Bedingungen bei 65° kein Kupfer mehr an der Kathode ab, trotzdem ein Strom von 0.4 Amp. durch den elektrolytischen Trog geht. Steigern wir die Temperatur noch höher, und hängen das Kupferblech als Kathode in das Elektrolysiergefäfs, so löst sich davon Kupfer auf, und zwar bei 85° gegen $^1/_2$ g pro Stunde.

Die Kurve der primären Stromausbeute sinkt von Voltameterhöhe an etwas und bei 85° ziemlich stark.

Untersucht wurden die Niederschläge bei 25, 40 und 60°; bei 85° hatte sich nichts niedergeschlagen und bei 12° war der Niederschlag schwammig. Die erhaltenen Zahlen sind:

Temperatur:	% Cu im Niederschlage:
25°	99
40°	97
60°	91

Daraus ist folgendes ersichtlich: Unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze wird der Niederschlag schwammig; bei den ge-



Kurventafel V.

wählten Bedingungen trat dies bei 12° schon ein. Erhöhen wir die Temperatur, so wird der Niederschlag dicht und verhältnismäfsig rein, dies war bei Zimmertemperatur (25° im vorliegenden Falle) erreicht. Gehen wir noch höher, so wird das ausgeschiedene Kupfer stärker chlorürhaltig.

Sowohl die Kurve der resultierenden Ausbeute, wie auch die Analysen über die Reinheit des Kupferniederschlages sprechen dafür, dafs es nicht vorteilhaft wäre, für die Ausscheidung von Kupfer

bei der Elektrolyse von Kupferchloridlösungen die Temperatur noch besonders zu erhöhen, man wählt am besten Zimmertemperatur.

Es mag an dieser Stelle noch bemerkt werden, dafs diejenigen Versuche, wo das Kupfer schwammig niedergeschlagen wurde, nur je eine Viertelstunde in Gang gehalten wurden, um ein Herabfallen des Kupfers zu vermeiden. Sie wurden durch vorsichtiges Eintauchen in Alkohol und mehrmaliges Abbrennen desselben getrocknet.

6. Einflufs der Stromstärke.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

0.2 Mole $CuCl_2$ }
0.1 Mole NaCl } pro Liter.
0.2 Mole HCl }

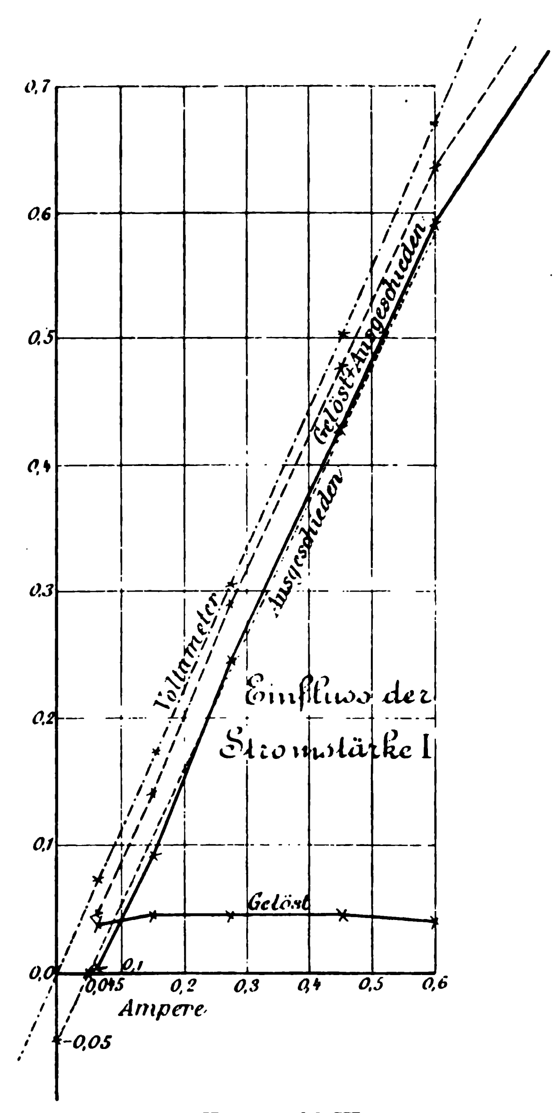
Stromstärke variabel, Temperatur 30°.
Die Rührer sind aufser Thätigkeit.

Die Stromstärke wurde variiert zwischen den Grenzen 0.06 bis 0.6 Amp. Die einseitige Fläche des Pt-Bleches betrug 15 cm^2. Es wurde nur einseitig benutzt, aber es schied sich meistens auch etwas Kupfer auf der Rückseite desselben ab. Bei den Chlorür enthaltenden Niederschlägen war es namentlich die Rückseite des Platinbleches, welche stark mit Chlorür bedeckt war.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 6 und in den zwei folgenden Kurventafeln aufgezeichnet. Die erste Kurventafel ist ganz so wie die bisherigen angefertigt. In der zweiten Tafel sind sämtliche Zahlen des ausgeschiedenen Kupfers auf gleiche Stromstärke reduziert, und zwar, in Übereinstimmung mit den anderen Versuchsreihen, auf eine solche Stromstärke, die pro Stunde 0.500 g Kupfer abscheidet.

Es betrifft diese Reduktion auf gleiche Stromstärke nur die Zahlen der resultierenden Stromausbeute. Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, ist die Löslichkeit nicht von der Stromstärke abhängig. Hier mufs nun allerdings gesagt werden, dafs wir ja die Löslichkeit nicht im elektrolytischen Troge selber messen, sondern in dem stromlosen Lösegefäfs, und wenn, wie wir früher gesagt haben, die Löslichkeit im Elektrolysiergefäfs wegen der Verarmung an Kupriionen um die Kathode wahrscheinlich etwas kleiner sein wird, so mufs sich das hier in der Weise geltend machen, dafs die Löslichkeitskurve nicht horizontal verlaufen sollte, sondern sie wird wahrscheinlich mit zunehmender Stromstärke etwas sinken.

Nehmen wir an, die Löslichkeit könne auch im Elektrolysiergefäfs bei verschiedener Stromstärke annähernd als Konstante an-



Kurventafel VI.

gesehen werden, so ergiebt sich, dafs wir für die Kurve der resultierenden Stromausbeute eine Gerade erhalten müssen, die parallel ist zur Voltametergeraden.

Es sei y die in einer bestimmten konstanten Zeit z (bei unseren Versuchen eine Stunde) niedergeschlagene Kupfermenge, i sei die Stromstärke und α das elektrochemische Äquivalent für Kupfer (1.184 g pro Stunde); ferner bedeute k die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten pro Stunde. Sie ist nach unseren Versuchen im Mittel 0.045.

Dann heifst die Gleichung der Voltametergeraden $y = \alpha i z$ und diejenige der resultierenden Stromausbeute mufs dann heifsen $y = \alpha i z - k z$ die Richtungskoëffizienten $\frac{dy}{di}$ für die beiden Geraden sind: Bei der Voltametergeraden $\frac{dy}{di} = \alpha z$, bei der resultierenden Stromausbeute $\frac{dy}{di} = \alpha z$, das heifst, die beiden Geraden müssen parallel sein. Wie unsere Kurventafel zeigt, stimmen die Versuche so weit mit der Rechnung überein. Bestimmen wir noch die Schnitte der Kurve der resultierenden Stromausbeute mit den Achsen, so erhalten wir: Schnitt mit der i-Achse: $o = \alpha i_0 z - k z$; $i_0 = \frac{k}{\alpha}$ $= \frac{0.045}{1.184} = 0.038$ oder abgerundet 0.04; sehen wir in unserer Figur nach, so finden wir die Rechnung so ziemlich bestätigt; die wahrscheinlichste (punktiert gezeichnete Gerade) der resultierenden Ausbeute schneidet die i-Achse zwischen 0.04 und 0.05. Für den Schnitt mit der p-Achse giebt die Rechnung den Wert $-k$, also -0.045, unsere Gerade schneidet ungefähr bei -0.05. Die Kurve für die resultierende Stromausbeute kann natürlich nur so lange eine Gerade sein, als das Faraday'sche Gesetz in Bezug auf Kupfer erfüllt ist. Bis 0.6 Amp. ist das bei unserem Versuch annähernd der Fall. Von da an aber weicht die Kurve der resultierenden Stromausbeute von der Geraden ab, wie ein Punkt bei 0.9 Amp. zeigt, wobei sich Wasserstoff entwickelte und der Kupferniederschlag schwammig war.

Die Kurventafel II soll hauptsächlich zeigen, wie die primäre und sekundäre Stromausbeute ansteigen, solange das Faraday'sche Gesetz erfüllt ist, von da an aber beginnen sie wieder zu sinken.

Dafs dies theoretisch auch so sein mufs, kann man leicht erkennen, wenn man die Gleichung der resultierenden Stromausbeute aufstellt. Diese erhält die Form $(y - 0.5)\, i = -0.5 \cdot \frac{k}{\alpha}$, das heifst es ist eine Hyperbel, die sich einerseits asymptotisch der y-Achse,

Tabelle 6. Einflufs der Stromstärke.

Ampère	Ausgeschieden	Gelöst	Gelöst + ausgeschieden	Voltameter	Resultierende Stromausbeute	Primäre Stromausbeute	Bemerkungen
0.06	0.0033	0.0398	0.0431	0.0703	4.7	6.1	
0.15	0.0878	0.0468	0.1346	0.1743	50.4	77.2	
0.27	0.2428	0.0516	0.2944	0.3038	79.7	96.9	
0.45	0.4302	0.0448	0.4750	0.5055	85.1	93.9	
0.60	0.5913	0.0420	0.6330	0.6714	88.0	94.9	
0.95	0.8720	0.0442	0.9162	1.1108	78.5	82.5	Cu schwammig Wasserstoffentw.

(S. Kurventafel VII, S. 82.)

andererseits der Voltametergeraden nähert. Wie aber der letzte Punkt bei 0.9 Amp. zeigt, weicht die Kurve von der Voltametergeraden wieder ab, da hier das Faraday'sche Gesetz schon nicht mehr erfüllt ist.

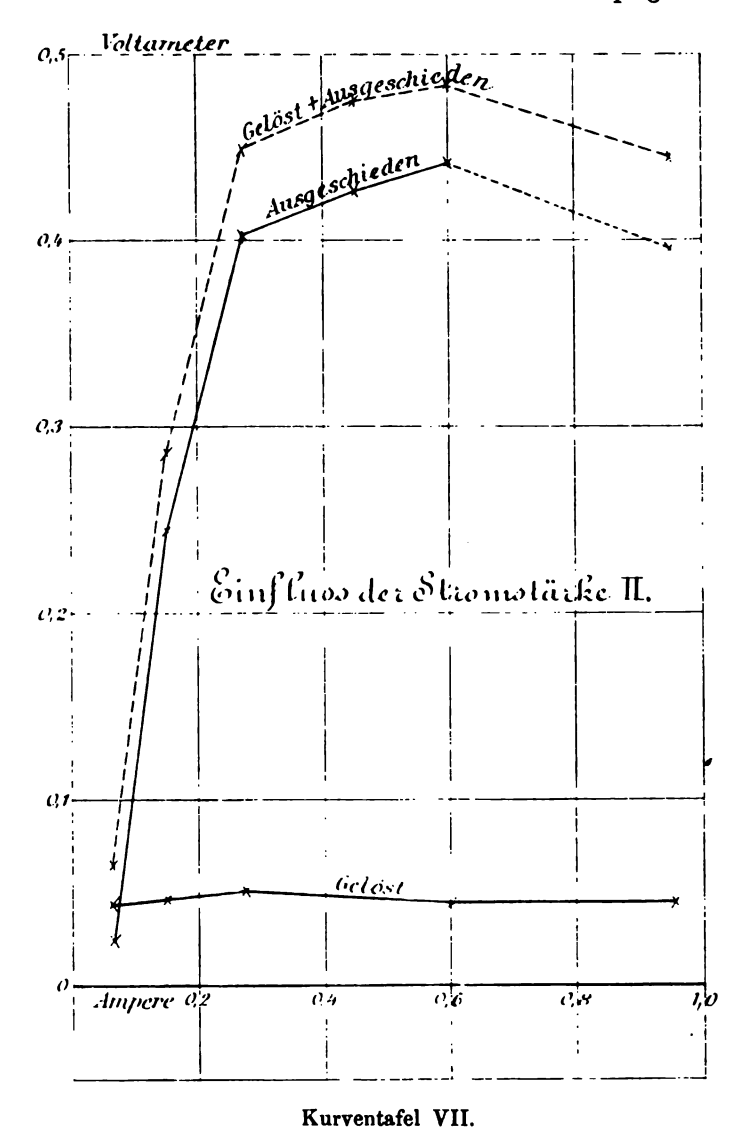
Ein deutlicher Einflufs der Stromstärke in Bezug auf den Chlorürgehalt des Kupferniederschlages zeigte sich bei den untersuchten Niederschlägen nicht.

Da die resultierende Stromausbeute, wie die 2. Tafel zeigt, mit der Stromstärke ansteigt, eben weil die Löslichkeit von der Stromstärke nicht abhängt, so ist es günstig, eine möglichst hohe Stromdichte zu wählen zur Ausscheidung des Kupfers aus Chloridlösungen; doch darf sie nur so hoch sein, dafs das Faraday'sche Gesetz noch annähernd erfüllt ist, da sonst die resultierende Ausbeute wieder sinkt und der Kupferniederschlag schwammig wird.

Es wurden zum Schlufs noch ein paar Versuche angestellt von längerer Dauer, um zu sehen, ob sich nun wirklich ganz Chlorür freies Kupfer erhalten läfst.

Die Salzsäuremenge wurde gering gewählt, 0.1 Mole pro Liter, die $CuCl_2$-Konzentration betrug auch 0.1 Mole pro Liter. Zuerst wurde 1.0 Mole Kochsalz zugegeben; es zeigte sich, dafs das ausgeschiedene Kupfer sehr schön metallisch war, aber nicht dicht, es bildeten sich feine Federchen und Ästchen von Kupfer auf der Elektrode. Die Stromstärke betrug 0.15 Amp. pro 15 cm^2 einseitige Elektrodenfläche. Der Kochsalzbetrag wurde nun kleiner gewählt, nur 0.1 Mole pro Liter, es ergab sich, dafs das Kupfer etwas Chlorür enthielt. Am besten zeigte sich folgender Elektrolyt:

0.1 Mole $CuCl_2$, 0.1 Mole HCl und 0.4 Mole NaCl pro Liter. Bei einem Versuch wurde eine Stromstärke. von 0.12 Amp. gewählt und



Kurventafel VII.

so bei sehr langsamer Laugenzirkulation elektrolysiert (die durchgeflossene Menge Flüssigkeit betrug 1—2 Liter pro 24 Stunden). Es wurden 1.5545 g Kupfer niedergeschlagen auf dem Platinblech. Nachdem es in Salpetersäure wieder gelöst und daraus nieder-

geschlagen war, ergab sich 1.5530. Der Niederschlag enthielt also 99.90 % Cu. Es wurden dabei 89.4 % Stromausbeute erhalten.

Mit demselben Elektrolyten wurde dann noch ein Versuch bei geringerer Stromdichte ausgeführt, um einen ganz dichten Niederschlag zu erhalten, da der oben genannte noch Spuren von Knospenbildung an den Kanten zeigte. Hierbei mufste selbstredend die Stromausbeute fallen, nach dem über den Einflufs der Stromstärke auf die resultierende Stromausbeute Gesagten. Sie ergab sich zu 52 %. Die Laugenzirkulation war sehr langsam, ca. 1 Liter in 24 Stunden, die Stromstärke 0.06 Amp. Es wurden ausgeschieden 1.4894 g Cu. Dasselbe wurde in HNO_3 gelöst und die Lösung zur Elektrolyse auf zwei Pt-Schalen verteilt. In den Schalen ergab sich zusammen 1.4891 g Cu; die Reinheit beträgt also 99.98 %. Es läfst sich mit diesem Elektrolyten chemisch reines Kupfer abscheiden. Nach dem früher Gesagten ist die Cu-Abscheidung auch aus ganz stark salzsauren Lösungen denkbar; darüber wurden keine Versuche mehr angestellt.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Sie besteht aus folgenden zwei Teilen:

A. Studien zur Extraktion des Kupfers.

B. Studien zur Abscheidung desselben.

A. Studien zur Extraktion des Kupfers.

Nach der vorhandenen Litteratur und der vorliegenden Arbeit gestaltet sich das Verhalten einer Schwefelkupferelektrode folgendermafsen:

α) Cu_2S als Anode.

1. Cu_2S als Anode in schwefelsaurer Lösung:

Das Kupfer geht als Kupriion in Lösung. Der Schwefel scheidet sich ab und veranlafst Übergangswiderstände. Nach Bernfeld wird er bei höheren Stromdichten oxydiert. Nach der vorliegenden Untersuchung ist dies bei technisch anwendbaren Stromdichten (Stromdichten bis 30 Amp./dm², spezifisches Gewicht der Säure 1.225) nicht der Fall. Die Klemmenspannung des Troges unterliegt starken Schwankungen.

2. Cu_2S als Anode in Salzsäurelösung:

Das Kupfer geht auch bei Überschufs an frei abgeschiedenem Chlor zum Teil als Kuproion in Lösung. Über die Abhängigkeit des Mengenverhältnisses von Kupro- und Kupriionen von Strom-

dichte, Säuredichte und Temperatur sind abschliefsende Untersuchungen noch nicht gemacht. Aus der vorliegenden Arbeit ergiebt sich nur, dafs bei verschiedenen Stromdichten (3—90 Amp./dm^2) und verschiedenen Säurekonzentrationen (0.1—10 normal) Chlorür entsteht. Der Schwefel wird durch das naszente Cl zu H_2SO_4 oxydiert.

3. Cu_2S als Anode in alkalischer Lösung:

Hierüber liegen BERNFELD's Untersuchungen vor. Das Metall wird ins Hydroxyd übergeführt. Der Schwefel wird durch alle Oxydationsstufen bis zu Schwefelsäure oxydiert.

β) Cu_2S als Kathode.

1. Cu_2S als Kathode in saurer Lösung:

Hierüber giebt BERNFELD an: An der Kathode entsteht Schwefelwasserstoff, der metallische Bestandteil bleibt an der Elektrode zurück.

2. Cu_2S als Kathode in alkalischer Lösung:

Nach BERNFELD geht der Schwefel als Ion in Lösung, der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück. Die vorliegende Untersuchung bestätigt dies. Die Klemmenspannung des Troges bleibt sehr konstant.

B. Abscheidung des Kupfers.

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der Abscheidung des Kupfers aus Kupferchloridlösungen. A. COEHN und O. LENZ fanden darüber schon folgendes:

Aus Chlorid läfst sich das Kupfer schwerer niederschlagen als aus Chlorürlösungen. Ein Zusatz von Salzsäure kann nicht verhindern, dafs sich Chlorür auf das Kupfer mit niederschlägt, aber bei Anwendung gleicher Molekelmengen von Kupferchlorid und Kochsalz bildet sich kein Chlorür. Bei 70° löst sich sämtliches gebildete Kupfer wieder im Elektrolyten auf, nur bei ganz hohen Stromdichten kann solches noch schwammig erhalten werden. Aus den vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich folgendes:

1. Die **Zirkulationsgeschwindigkeit** des Elektrolyten setzt die Stromausbeute in hohem Mafse herunter; sie soll also blofs so grofs gewählt werden, dafs der Elektrolyt seine Zusammensetzung nicht ändert während der Elektrolyse.

2. Ein **Gehalt der Lösung an Salzsäure** wirkt günstig ein auf die Reinheit des Kupfers, aber er setzt die Stromausbeute kolossal

herunter; bei Anwendung von ganz starker Salzsäure beginnt die Stromausbeute wieder etwas zu steigen.

3. Ein **Kochsalzzusatz** ist von sehr vorteilhaftem Einflufs auf die Reinheit des Kupfers (Chlorürbildung wird ganz vermieden unter Umständen). Die Stromausbeute wird auch vermindert, aber lange nicht in dem Mafse, wie durch Salzsäure. Ein starker Gehalt an Kochsalz macht, dafs die Stromausbeute wieder etwas ansteigt, das Kupfer scheidet sich rein ab, aber an den Kanten und schliefslich auch auf den Flächen bilden sich federige Kupfergebilde.

4. Ein hoher **Gehalt der Lösung an Kupferchlorid** ist sowohl für die Stromausbeute ungünstig als auch für die Reinheit des Kupfers, indem die Chlorürbildung hierdurch vermehrt wird. Macht man aber den Gehalt an Kupferchlorid allzu gering (bei unseren Versuchen bei ca. 0.05 Molen pro Liter), so wird das ausgeschiedene Kupfer schwammig.

5. **Temperaturerhöhung** wirkt sowohl ungünstig auf die Stromausbeute als auch auf die Reinheit des Kupfers. Doch darf man auch nicht zu tief dabei gehen, da sonst das Kupfer schwammig ausfällt.

6. **Vermehrung der Stromdichte** läfst die Stromausbeute steigen, da die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten nicht wesentlich davon abhängt. Dies gilt so lange, als das Faraday'sche Gesetz für Kupfer noch annähernd erfüllt ist; bei höheren Stromdichten beginnt dann die Stromausbeute zu sinken, indem Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird.

7. Aus einem Elektrolyten von der Zusammensetzung: 0.1 Mole $CuCl_2$, 0.1 Mole HCl und 0.4 Mole NaCl konnte ein Kupferniederschlag erhalten werden von dem Reinheitsgrad 99.90—99.98 % Kupfer.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1900/1901 und im Sommersemester 1901 im elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Rich. Lorenz möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die thatkräftige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Laboratorium des eidg. Polytechnikums im Juli 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1901.

Über die Thalliumlegierungen.

Von

N. S. Kurnakow und N. A. Puschin.[1]

Mit 8 Figuren im Text.

Die früheren Untersuchungen[2] zeigten, dafs die Alkalimetalle mit Quecksilber, Blei und Wismut eine ganze Reihe von bestimmten Verbindungen bilden, die durch die Temperaturmaxima in den Schmelzpunktskurven aufserordentlich scharf charakterisiert sind.

Man konnte nun erwarten, dafs das Thallium, welches in der elften (ungeraden) Reihe des periodischen Systems, zwischen Quecksilber und Blei, steht, analoge Verhältnisse zeigen würde und die Resultate dieser Untersuchung bestätigen diese Annahme vollständig. Anfangs beabsichtigten wir nur die Legierungen des Thalliums mit Kalium und Natrium zu studieren, aber die dabei gemachten Beobachtungen zwangen uns, auch einige Schwermetalle saurer Natur und zwar: Quecksilber, Zinn, Cadmium, Blei, Wismut und Antimon in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Bekanntlich zeigt das Thallium in den salzartigen Verbindungen einen zwiespältigen Charakter; es verhält sich in den Oxydulsalzen (TlX) wie ein Alkalimetall; in den Oxydsalzen (TlX_3) dagegen fungiert es als dreiwertiges Schwermetall. Ein ähnlicher Unterschied in den chemischen Funktionen, wenn auch in etwas anderer Form, ist bei den metallischen Legierungen des Thalliums zu beobachten.

In den Verbindungen mit Kalium, Natrium, sowie mit Zinn und Cadmium verhält es sich ähnlich den Schwermetallen saurer Natur, wie dem Quecksilber und besonders dem Blei, denen es ja auch im freien Zustande den physikalischen Eigenschaften nach sehr nahe steht. Andererseits mufs man annehmen, dafs es in den Legierungen

---

[1] Ins Deutsche übertragen von M. Koss in Berlin.

[2] N. Kurnakow, *Journ. russ. chem. Ges.* **31**, 929; *Zeitschr. anorg. Chem.* **23**, 439.

mit Hg, Pb, Bi die Funktion eines Alkalimetalls hat. So schmilzt zum Beispiel die Verbindung $TlHg_2$ ohne Zersetzung; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung den früher beschriebenen beständigen Alkalianalgamen $NaHg_2$ und KHg_2.

Die Untersuchung der Legierungen des Thalliums mit Blei und Wismut ist vorläufig noch nicht vollständig abgeschlossen, da sich dabei zum ersten Mal charakteristische neue Eigentümlichkeiten in den Schmelzpunktskurven zeigten, die noch ein eingehendes Studium verlangen.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate, die bei der Untersuchung der Schmelztemperaturen der Thalliumlegierungen: 1) mit Natrium und Kalium und 2) mit Zinn, Cadmium und Quecksilber[1] erhalten worden sind.

1. Die Legierungen des Thalliums mit Natrium und Kalium.

Die zur Bestimmung der Schmelzbarkeit der Doppelsysteme Na + Tl und K + Tl angewendete Untersuchungsmethode unterscheidet sich dem Wesen nach wenig von der früher bei den Alkaliamalgamen beschriebenen.[2] Das metallische Kalium und Natrium wurden sorgfältig von der Oberflächenschicht befreit, die sich in dem zur Aufbewahrung verwendeten Vaselinöl angesetzt hatte. Das anhaftende Öl wurde zuerst durch Behandlung mit Benzin, nachher mit frisch destilliertem und über metallischem Natrium aufbewahrtem Äther entfernt; dann wurden die zerschnittenen, mit Äther sorgfältig gewaschenen Metallstücke in kurzen, weiten, fest verschlossenen Probiergläsern gewogen und schnell in eiserne Tiegel geworfen, in denen sich flüssiges Vaselin oder geschmolzenes Paraffin befand, um die Oxydation des Metalls zu verhindern. Bei den Legierungen des Kaliums mit kleinen Mengen von Thallium diente ein Gemisch von Vaselinöl mit Benzin als schützende Schicht. Zur bestimmten Gewichtsmenge des Alkalimetalls wurde allmählich die vorher abgewogene Menge metallischen Thalliums (von Merk in Darmstadt) zugegeben und die Temperaturen bei Beginn der Krystallausscheidung beobachtet. Die Schmelze wurde fortwährend gemischt. Wenn es möglich war, wurde auch der Thermometerstand bei der Abkühlung

[1] Siehe unsere Mitteilungen in den Sitzungen der Abteilung der Chemie der russisch. Physik.-Chem. Gesellsch. am 14. Sept. und 7. Dez. 1900. (*Journ. russ. chem. Ges.* **32**, 633. 830.)

[2] *Journ russ. chem. Ges.* **31**, 929; *Z. anorg. Chem.* **23**, 441.

der fest gewordenen Masse in den Übergangs- und eutektischen Punkten ermittelt. Nach einer Reihe von Bestimmungen wurde die erkaltete Legierung mit Benzin und Äther gewaschen und gewogen; dabei betrug gewöhnlich die Differenz der gefundenen und berechneten Menge nicht mehr als 0.1—0.2 g bei einem Gesamtgewicht von 100 oder mehr als 100 Gramm. Ein Teil der auf diese Weise gewonnenen Legierung, deren Thalliumgehalt bekannt war, diente wiederum zur Gewinnung von Legierungen mit sehr hohem Thalliumgehalte. Zu diesem Zwecke wurden aus den wieder unter einer Paraffinschicht geschmolzenen Legierungen mittels eines eisernen Löffels einzelne Portionen herausgeschöpft und in Vaselinöl abgekühlt; sodann wurden gehörig ausgewaschene Kügelchen derselben gewogen und zu einer bestimmten Thalliummenge hinzugefügt. Merkwürdigerweise wird die Auflösung einer Kalium-Thalliumlegierung in überschüssigem Thallium von starkem Zischen und Erwärmung der metallischen Masse begleitet, was auf eine grofse Wärmeentwickelung bei der Einwirkung der Komponenten hindeutet. Die Energie der bezeichneten Reaktion vermindert sich bei der Annäherung an den eutektischen Punkt (15.7 Atomprozente K). Der erhebliche Wärmeeffekt bei der Bildung deutet auf eine Verwandtschaft der Kalium-Thalliumlegierungen mit den Alkaliamalgamen. Um bei der Abkühlung den Wärmeverlust geringer zu machen, befand sich der Tiegel auf einer Asbestunterlage in einem unten geschlossenen Thoncylinder; der Boden desselben hatte in der Mitte eine runde Öffnung, in welche ein Brenner eingesetzt werden konnte. Nach dem Schmelzen des Metalles im Tiegel wurde der Brenner entfernt, und die Öffnung mit einem Asbeststopfen zur Verhinderung der Zirkulation der im Cylinder befindlichen erwärmten Luft geschlossen. Der obere Teil des Tiegels wurde mit Asbest bedeckt, in dem sich zwei Löcher für das Thermometer und den Rührer befanden. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Nummern der Versuche verzeichnet, in der zweiten bezw. dritten der Gehalt der untersuchten Legierungen an Alkalimetall (Na, K) bezw. an Thallium in Atomprozenten, in der vierten sind die entsprechenden Schmelztemperaturen (Anfang der Ausscheidung von Krystallen) aufgeführt, in der fünften endlich ist der Thermometerstand notiert, wo bei weiterer Abkühlung der metallischen Masse Übergangs- oder eutektische Punkte auftraten. Dieselben sind nur dort angegeben, wo die eutektischen Punkte mit unzweifelhafter Deutlichkeit beobachtet werden konnten.

Tabelle I.

Legierungen des Thalliums mit Natrium.

Nummer	Atomprozente Na	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutektisch. Punkte	Bemerkungen
1	100.00	0.00	97.0°	—	Atomerniedrigung = 4.28°.
2	99.65	0.35	95.5	—	Atomerniedrigung = 4 31°.
3	99.20	0.80	93.4	—	
4	98.66	1.34	91.3	—	
5	98.09	1.91	88.9	—	
6	97.22	2.78	84.6	—	
7	96.43	3.57	81.1	—	
8	95.86	4.14	78.6	—	
9	95.21	4.79	75.1	—	
10	94.54	5.46	72.0	—	
11	93.95	6.05	68.7	—	Atomerniedrigung = 4.86°.
12	92.80	7.20	64.1	64.1°	Eutektischer Punkt *A*.
13	91.92	8.08	—	64.1	
14	91.34	8.66	—	—	Harte oktaëdrische Krystalle.
15	90.93	9.07	—	—	
16	90.14	9.86	—	—	
17	89.27	10.73	73.8	64.0	
18	88.18	11.82	75.4	—	
19	87.01	12.99	77.0	—	
20	85.93	14.07	77.9	77.9	Übergangspunkt *B*.
21	81.88	18.12	ca. 108	—	
22	80.22	19.78	120.2	—	Lange Prismen.
23	78.20	21.80	128.6	—	
24	77.39	22.61	133.2	—	
25	76.90	23.10	135.3	—	
26	76.24	23.76	138.5	—	
27	75.40	24.60	142.6	—	
28	74.70	25.30	145.2	—	
29	74.00	26.00	148.4	—	
30	72.45	27.55	153.0	—	
31	71.88	28.12	155.5	—	
32	71.23	28.77	156.7	—	
33	70.70	29.30	158.2	—	
34	70.10	29.90	158.7	158.7	Übergangspunkt *C*.

Tabelle I (Fortsetzung).

Nummer	Atomprozente Na	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutektisch. Punkte	Bemerkungen
35	66.43	33.57	ca. 206.5	—	
36	63.00	37.00	242.5	—	Verzweigte dreistrahlige Krystalle.
37	60.93	39.27	260.2	—	
38	58.81	41.19	274.0	—	
39	56.77	43.23	287.0	—	
40	55.67	44.33	292.3	—	
41	54.28	45.72	297.0	—	
42	52.53	47.47	302.5	—	
43	50.24	49.76	305.8	—	Dystektischer Punkt *M* (NaTl enthält 50 %, Na, 50 % Tl).
44	48.24	51.76	305.3	—	
45	46.79	53.21	302.5	237.7	Verästelte Krystalle.
46	46.36	53.64	300.5	—	
47	44.51	55.49	295.5	—	
48	43.78	56.22	291.7	—	
49	43.38	56.62	289.5	—	
50	42.80	57.20	286.9	—	
51	42.14	57.86	283.1	—	
52	41.41	58.59	278.3	—	
53	41.51	59.49	271.8	—	
54	40.90	60.10	267.5	—	
55	40.04	60.96	260.6	—	
56	39.22	61.78	—	—	
57	36.62	63.38	237.7	237.7	Eutektischer Punkt *D*.
58	35.36	64.64	240.1	—	
59	34.35	65.65	241.6	—	
60	33.68	66.32	243.1	—	Atomerniedrigung = 2.63°.
61	32.06	67.04	245.0	—	
62	31.02	68.08	247.1	—	
63	30.74	69.26	249.7	—	
64	29.63	70.37	251.9	—	
65	27.98	72.12	255.5	—	
66	26.00	74.00	258.1	—	„ = 2.23°.
67	23.05	76.05	261.2	—	
68	22.62	77.38	263.7	—	
69	20.44	79.56	267.2	—	
70	18.90	81.10	269.7	—	
71	15.28	84.72	275.0	—	
72	12.33	87.67	279.4	—	
73	9.42	90.58	283.3	—	
74	6.02	93.98	291.7	—	
75	3.77	96.23	296.0	—	„ = 1.38°.
76	2.21	97.78	298.2	—	
77	0.00	100.00	301.0	—	

Tabelle II.

Legierungen des Thalliums mit Kalium.

Nummer	Atomprozente K	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutekt-tisch. Punkte	Bemerkungen
1	100.00	0.00	> 62.5°	—	
2	97.67	2.33	62.5	65.2°	
3	96.70	3.30	ca. 161.0	—	
4	94.76	5.24	172.5	—	
5	91.56	8.44	ca. 192.5	—	
6	88.67	11.33	ca. 206	—	
7	86.98	13.02	ca. 211.2	—	
8	84.26	15.74	217.0	—	
9	82.51	17.49	220.5	62.5	
10	78.31	21.69	227.3	—	
11	76.84	23.16	229.3	—	
12	74.32	25.68	232.5	62.5	
13	70.63	29.67	237.7	—	
14	68.63	31.37	240.0	—	
15	67.06	32.94	242.0	—	Übergangspunkt *E*.
16	62.06	37.94	254.2	—	
17	58.09	41.91	270.5	—	
18	54.17	45.83	309.0	—	
19	52.04	47.96	326.7	—	
20	49.98	50.02	335.0	—	Dystektischer Punkt *N* (KTl).
21	47.47	52.53	331.0	—	Harte kubische Krystalle.
22	43.87	56.13	321.5	—	
23	38.00	62.00	313.2	—	
24	31.82	68.18	290.0	—	
25	28.16	71.84	280.0	—	
26	24.07	75.93	248.2	—	
27	21.13	78.87	222.0	172.5	
28	18.08	81.92	195.5	—	
29	15.70	84.30	172.5	172.5	Eutektischer Punkt *F*.
30	13.38	86.62	195.0	—	
31	9.83	90.17	234.0	—	Atomerniedrigung = 9.14°.
32	6.56	93.44	264.7	—	„ = 7.73°.
33	4.16	95.84	288.5	—	„ = 5.93°.
34	1.85	98.15	297.1	—	„ = 2.88°.
35	0.00	100.00	301.0	—	„ = 2.12°.

Wenn wir die Verhältnisse der Atomprozente auf der Abscissenaxe und die entsprechenden Schmelztemperaturen und die der Übergangspunkte auf der Ordinatenaxe auftragen, so bekommen wir Diagramme der Schmelzbarkeit, wie sie die Figur 1 darstellt. Die Zeichnung zeigt deutlich, dafs die Legierungen des Thalliums mit Kalium und Natrium dieselben bemerkenswerten Eigenschaften aufweisen, die bei den Alkaliamalgamen früher festgestellt wurden. Hier wie dort bestehen die Schmelzpunktkurven aus einer Anzahl von Ästen, die bestimmten chemischen Verbindungen angehören; einige derselben charakterisieren sich durch sehr hohe Temperaturmaxima, die oberhalb der Schmelzpunkte der einzelnen das betreffende Doppelsystem bildenden Komponenten liegen. Dies Verhalten kommt bekanntlich den stabilen Repräsentanten chemischer Verbindungen zu, z. B. den Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden u. s. w., bei denen der Bildungsvorgang tiefgehende Änderungen in den Eigenschaften der reagierenden Körper hervorbringt. Für die Amalgame des Kaliums und Natriums entsprechen solche schwer schmelzbaren oder „dystektischen"[1] Systeme bestimmten Verbindungen vom Typus: RHg_2 (R = K, Na). Bei den entsprechenden Legierungen des Thalliums gehören die dystektischen Punkte *M* und *N* (Figur 1) den Verbindungen der einfachen Zusammensetzung: RTl (R = Na, K) an.

Die Substanzen NaTl und KTl schmelzen bei 305.8° und 335.0°, d. h. bedeutend höher als das Thallium (Schmelzpunkt 301.7°), der am schwersten schmelzbare Bestandteil des Systems. Betrachten wir zunächst die untersuchten Legierungen des Natriums mit Thallium genauer. Hier hat die Schmelzpunktskurve Na *ABCMD* Tl vier charakteristische Punkte *A*, *B*, *C*, *M*, *D*, deren Lage durch folgende Temperaturen und Atomverhältnisse (Na : Tl) in der flüssigen Phase bestimmt wird: (Fig. 1, S. 93.)

	Atomverhältnis Na : Tl	Schmelzpunkt
Eutektischer Punkt A	12.89 : 1	64.0°
Übergangspunkt *B*	6.11 : 1	78.0°
„ *C*	2.37 : 1	159.0°
Dystektischer Punkt *M*	1.01 : 1	305.8°
Eutektischer Punkt *D*	1 : 1.73	238.0°

[1] Siehe Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 126, „dystektische" oder schwerschmelzbare Substanzen kann man bis zum gewissen Grade den leichtschmelzbaren oder den „eutektischen" entgegenstellen.

Die Punkte teilen die ganze Kurve in fünf verschiedene Abschnitte Na *A*, *AB*, *BC*, *CMD* und *D*Tl, die den selbständigen fünf festen Phasen entsprechen.

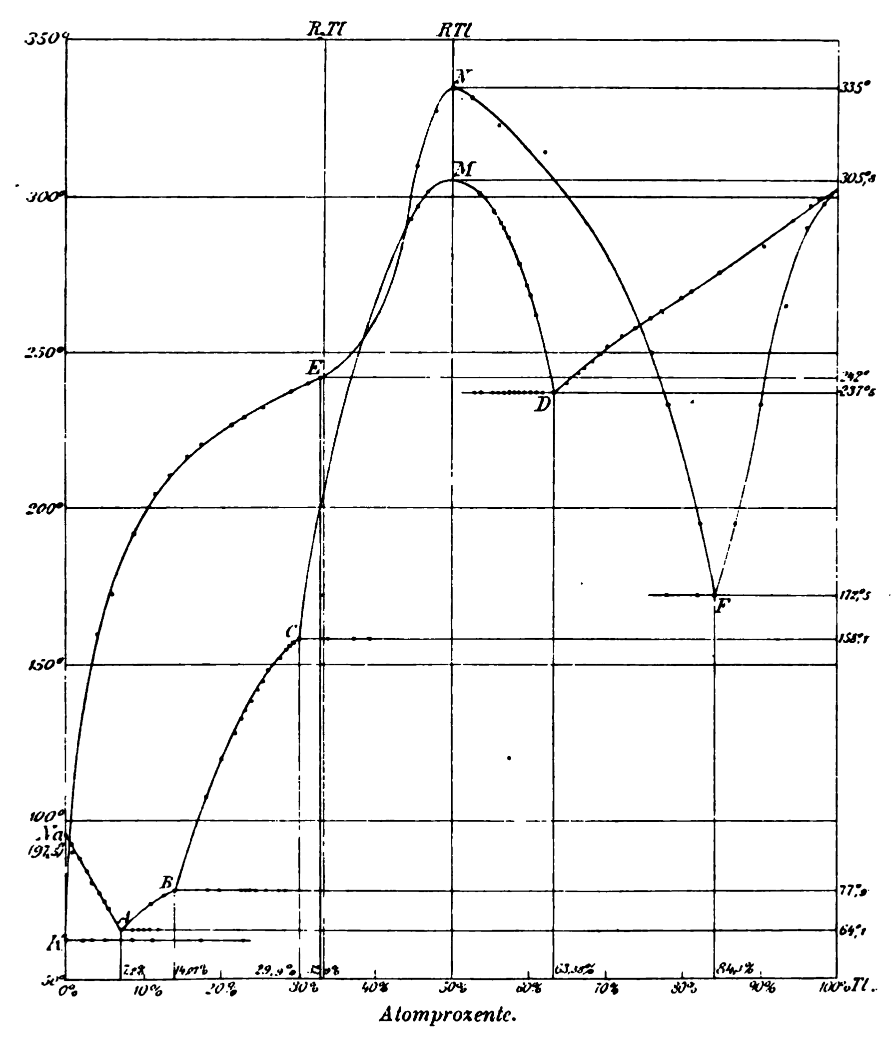


Fig. 1. Legierungen des Thalliums mit Natrium und Kalium.

Die an die eutektischen Punkte *A* und *D* sich anschliefsenden Kurvenzüge nach Na und Tl deuten die Ausscheidung des Natriums und des Thalliums in freiem Zustande an. Sie gestalten sich etwa als gerade Linien, womit auch die sich verhältnismäfsig wenig verändernde atomare Schmelzpunktserniedrigung innerhalb jener Kurven

übereinstimmt. Für den Abschnitt Na *A* schwankt die Schmelzpunktserniedrigung des Natriums, bei der Auflösung von einem Atome Thallium in 100 Atomen Na (100 × 23 g) zwischen 4.28 und 4.86.[1] Diese Zahlen nähern sich den von HEYCOCK und NEVILLE bei den kryoskopischen Untersuchungen der verdünnten Lösungen des Thalliums in Na (bis 4.38 Atome Tl auf 100 Atome Na)[2] ermittelten Gröfsen (3.9—4.7). Dieselben Werte der Depressionskonstante ergeben sich z. B. bei den Auflösungen von Gold in Natrium (5.4—4.5) oder in Quecksilber (4.4—4.6). Der Kurvenzug *D* Tl wird charakterisiert durch die aufserordentlich geringe atomare Schmelzpunktsdepression, die der Ausscheidung des Thalliums als feste Phase beim Zusammenschmelzen mit Natrium entspricht. Bei bedeutenden Veränderungen der Na-Konzentration (0—35 Atomproz.) ist die Atomdepression des Thalliums = 1.38—2.63,[3] was $^1/_4$—$^1/_2$ der normalen Verminderung 6.0—6.8 gleichkommt, die dem Thallium in freien Legierungen mit Au, Pt, Ag[4] eigentümlich ist. Eine ebenso anormal geringe Depressionskonstante (1.1—1.5) wurde von HEYCOCK und NEVILLE[5] und von A. N. KUSNEZOFF[6] bei den Lösungen des Natriums in Blei beobachtet. Mangels experimenteller Daten kann man jedoch heute noch nicht endgültig feststellen, ob diese anormale Depressionen von der Bildung fester Lösungen des Natriums in Blei und Thallium, oder von einer Komplexbildung der Atome des metallischen Na herrühren.

Die mittleren Abschnitte der Kurve *A B*, *B C* und *C M D* müssen drei verschiedenen chemischen Verbindungen angehören. Die Untersuchung der krystallisierten festen Körper steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schmelzpunktsmethode. Der

---

[1] Die Berechnung der atomaren Depression (*K*) nach den Angaben der Tabelle I erfolgte nach der Formel: $K = \frac{100\,\Delta}{A\,B}$, wo Δ die Erniedrigung der Schmelztemperatur der metallischen Lösung, *A* und *B* Atomprozentgehalt der beiden Metalle in der Legierung sind.

[2] HEYCOCK u. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 55 (1889), 671.

[3] Die Veränderlichkeitsgrenzen für die Schmelzpunktserniedrigung rücken bedeutend näher zusammen, wenn wir die Erniedrigung, wie es auch die Konstruktion des Schmelzpunktsdiagramms erfordert, nicht auf 100 Atome des lösenden Metalles, sondern auf 100 Atome beier Metalle, welche die Legierung bilden, beziehen.

[4] HEYCOCK u. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* **1894**, 34.

[5] *Journ. Chem. Soc.* **1892**, 904.

[6] *Journ. russ. chem. Ges.* **31** (1899), 944.

Zweig *CMD* stellt zweifellos ein Gebiet der stabilen Existenz einer bestimmten Verbindung NaTl dar, da das Atomverhältnis Na : Tl im dystektischen Punkt *M* sich sehr dem Verhältnisse 1 : 1 nähert, und die beobachtete Differenz (0.24 Prozentatome Na) nicht aufserhalb der Fehlergrenzen des Versuches fällt. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die in dem Punkte *M* beobachtete Zusammensetzung bei einer gröfseren Anzahl von Versuchen über das Schmelztemperaturmaximum noch mehr mit dem nach dem Gesetze der multiplen Proportionen sich ergebenden Verhältnis übereinstimmen würde. Jedenfalls entspricht die Zusammensetzung im Punkte *N* (Tabelle II) für das entsprechende Maximum der Kalium-Thalliumkurve ganz genau der definierten Verbindung KTl. Die Verbindung NaTl krystallisiert in dreistrahligen, baumförmigen Gebilden, deren Äste einen Winkel von 120° bilden (rhomboëdrisches Krystallsystem). In der Nähe des Maximums *M* treten diese baumförmigen Krystallisationen weniger deutlich hervor, und die mikroskopische Untersuchung ergiebt, dafs die Legierung aus polygonalen kompakten, von einander durch Risse getrennten Körnern besteht. Wie bekannt, ist eine derartige Struktur gewöhnlich den homogenen chemischen Substanzen eigen. Durch die Feuchtigkeit der Luft wird NaTl langsam angegriffen; dabei wird die zinnweifse Fläche der Substanz grau und zerfressen. Eine dem Typus nach analoge Verbindung PbNa ist auch von Joannis[1] in Blei-Natriumlegierungen gefunden worden, die in ihren Eigenschaften in vielen Beziehungen den Thalliumverbindungen ähnlich sind. Der dem Kurvenzweige *BC* entsprechende Körper Na_xTl geht aus dem festen in den flüssigen Zustand unter Zersetzung über; das Schmelzdiagramm kann deshalb hier nicht die Zusammensetzung der festen Phase ebenso genau darstellen, wie es für den Abschnitt *CMD* möglich war. Dennoch läfst auch in diesem Falle die Lage des Übergangspunktes die Grenzen erkennen, zwischen denen sich die chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung befinden mufs.[2]

Betrachten wir beispielsweise zwei Schmelzkurven *RPM* und *OML*, die sich in dem Übergangspunkte *M* schneiden (Figur 2). Die erste Kurve hat das Maximum *P*, dessen Lage die Zusammensetzung der entsprechenden definierten Verbindung ermitteln und

---

[1] Joannis, *Compt. rend.* **114** (1892), 585.

[2] N. Kurnakow, *Journ. russ. chem. Ges.* **31** (1899), 937. „Ermittelung bestimmter Verbindungen in den Legierungen nach der Schmelzmethode". *Ber. K. R. T. Ges.* **35** (1901), 7.

sie durch die Formel $A_n B$ ausdrücken läfst: der Koëffizient n stellt hier diejenige Zahl der Atome des Metalls A dar, die in der Verbindungen auf ein Atom des Metalls B kommt. Nehmen wir an, dafs die zweite Kurve OML einer anderen, durch die unbekannte Formel $A_x B$ ausgedrückten Verbindung entspricht, die unter Zersetzung in Übergangspunkte schmilzt und deren flüssige Phase die Zusammensetzung $A_m B$ hat. Der Wert des Koëffizienten in der letzten Formel wird unmittelbar bei dem Versuche bestimmt.

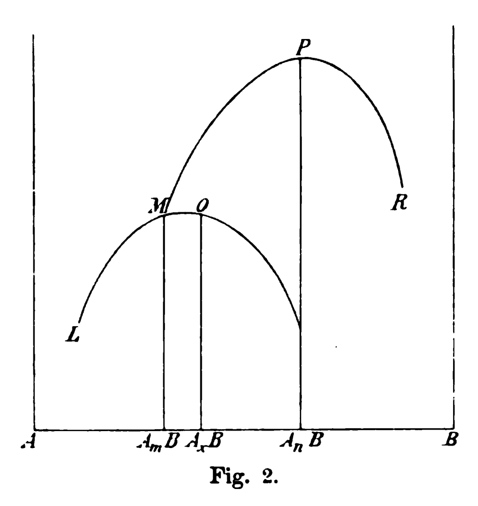


Fig. 2.

In allen bis jetzt erforschten Fällen von Doppelsystemen (Salzhydrate, Doppelsalze, Legierungen) lassen sich aufeinanderfolgende Änderungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phasen und der aus ihnen sich ausscheidenden Verbindungen beobachten. Der Unterschied liegt hauptsächlich darin, dafs in den flüssigen Lösungen die Veränderung der Verhältnisse der Bestandteile kontinuierlich geschieht, während die Zusammensetzung der entsprechenden festen Phasen, oder der chemischen Verbindungen sich — nach dem Gesetze der multiplen Proportionen — sprungweise verändert. Bei kontinuierlicher Vergröfserung der Konzentrationen des einen, die flüssige Lösung bildenden Bestandteiles, beispielsweise von A, läfst sich der Wert des Koëffizienten X in der allgemeinen Formel $A_x B$ für feste Phasen als eine allmählich steigende Reihe der einfachen Zahlen oder deren Verhältnisse darstellen. Aus diesem Grunde mufs auch der Koëffizient X für zwei neben einander bestehende Doppelverbindungen $A_n B$ und A_x B, deren Zusammengehörigkeit in dem Übergangspunkte M zu beobachten ist, gröfser als n sein. Zugleich zeigt auch

die Lage des Übergangspunktes M, dafs die Gröfse x kleiner als m sein mufs.

Wir haben also für den Zahlenwert von x zwei Grenzen — eine obere und eine untere, die sich aus der Ungleichung

$$m > x > n$$

ergeben.

Im allgemeinen wird die untere Grenze für x durch die Zusammensetzung derjenigen angrenzenden Verbindung gegeben sein, in welche sich die gesuchte Substanz $A_x B$ bei der Verwandlung im Übergangspunkte umwandelt, und die obere durch die Zusammensetzung der flüssigen Phase des Übergangspunktes.[1]

Wenn wir die Ungleichheit (1) auf die Verbindung Na_xTl an-

[1] Wenn die Formel der Verbindung $A_n B$ unbekannt ist, erhalten wir für die obere Grenze:

$$x \leqq m.$$

Für viele stabilere Doppelkörper ist die Gröfse der Differenz: $m - x$ dem Werte nach nicht sehr bedeutend, d. h. dafs der Übergangspunkt M oft nahe an dem schwankenden Temperaturmaximum O der gegebenen Substanz $A_x B$ liegt (Fig. 2). Als Bestätigung dessen dienen auch diejenigen flüssigen Phasen in den Übergangspunkten, die die höchsten Temperaturgrenzen einer stabilen Existenz für die Hydrate von $CaCl_2$ und $MgCl_2$, die unter Zersetzung schmelzen, darstellen.

Hydrate des Chlorcalciums (Roozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 33).

Verhältnis $CaCl_2 : H_2O$ im Übergangspunkt	im festen Hydrat
1 : 2.07	1 : 2
1 : 4.73	1 : 4 (α $CaCl_2.4H_2O$)
1 : 4.83	1 : 4 (β $CaCl_2.4H_2O$)

Hydrate des Chlormagnesiums (van't Hoff u. Meyerhofer, *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 81).

Verhältnis $(H_2O)MgCl_2 : H_2O$ im Übergangspunkt	im festen Hydrat
1 : 4.2	1 : 4
1 : 6.1	1 : 6
1 : 10.1	1 : 8

Ein ähnliches Verhältnis läfst sich auch bei vielen Doppelsalzen und metallischen Legierungen beobachten.

wenden, deren lange prismatische Krystalle dem Zweige *BC* (Figur 1) entsprechen, erhalten wir:

$$m = 2.37;\ n = 1;$$

folglich

$$2.37 > x > 1.$$

Dieser Ausdruck führt zu einer einfachsten Formel Na_2Tl ($x = 2$). Zu diesem Typus gehört auch die Verbindung Na_2Pb, die durch das hohe Temperaturmaximum (420°) unter den Legierungen des Bleis mit Natrium charakterisiert ist. Überhaupt wiederholt sich der Typus M_2R sehr oft bei den Verbindungen der Metalle unter einander.

Viel weitere Grenzen ergeben sich für die Substanz Na_xTl, die sich in der Form harter, gut ausgebildeter Oktaëder zwischen den Übergangspunkten *A* und *B* (Abschnitt *AB*) ausscheidet. Der Zusammensetzung der flüssigen Phasen nach haben wir:

$$6.1 > x > 2.37.$$

Hieraus folgt, dafs in der Formel Na_xTl der dem Abschnitt *AB* entsprechenden oktaëdrischen Krystalle der Koëffizient x die einfachsten Werte von 3—6 haben kann. Die Substanz wird von der Luftfeuchtigkeit viel energischer als die beiden vorangehenden Körper NaTl und Na_2Tl angegriffen.

Bei den obigen Ausführungen wurde stets angenommen, dafs die Zusammensetzung der festen Verbindungen immer bei allen Konzentrationsänderungen der flüssigen Phase konstant bleibt. In Wirklichkeit aber entspricht diese einfachste Annahme, besonders wo es sich um Verbindungen der Metalle mit einander handelt, nicht immer den Thatsachen; die Beobachtungen ergeben mehr oder minder bedeutende Abweichungen, und zwar sind dieselben verursacht 1) durch polymorphe Modifikationen, 2) durch feste Lösungen.

Der Kurvenzweig *BC* zum Beispiel (Figur 1) könnte dem ersten Falle entsprechend nicht die Ausscheidung der neuen Verbindung Na_xTl, sondern eine zweite polymorphe Modifikation der Substanz NaTl, welche bei niedrigen Temperaturen stabiler wäre als die dem Gebiete *CMD* angehörende Modifikation, darstellen. Bei der geringen Differenz der den polymorphen Modifikationen eines und desselben Körpers angehörigen Lösungswärmen könnten jedoch die Änderungen der Winkelkoëffizienten der Schmelzpunktskurven (Lösungskurven) nicht so stark sein, wie wir es bei dem Schnittpunkte der beiden Zweige *BC* und *CM* im Übergangspunkte *C* finden.

Im zweiten Falle könnte der Zweig *BC*, den wir wieder als Beispiel nehmen, verschiedene feste Lösungen des Natriumüberschusses in der chemischen Verbindung Na_x Tl darstellen. Das Gebiet homogener Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase in diesem System ist begrenzt durch die Ordinate des Übergangspunktes *C* einerseits und durch die des maximalen Schmelzpunktes der Verbindung NaTl andererseits. In dem durch den Kurvenzweig *BC* umgrenzten Gebiete der festen Lösungen von Na_xTl mufs daher x der obigen Ungleichheit (1)

$$m > x > n$$

genügen, in der $m = 2.37$ $n = 1$ und mithin x wahrscheinlich $= 2$ ist. So kann man aus der Lage des Übergangspunktes, auch wenn thatsächlich feste Lösungen vorliegen sollten, auf die wahrscheinliche Zusammensetzung der chemischen Verbindung (für den Zweig *BC* bis Na_2Tl) schliefsen, die den Charakter der Krystallisation der festen Phase bedingt.

Komplizierter liegt der Fall, wenn ein Temperaturmaximum A_xB (Figur 2) nicht mehr rationalen Atomverhältnissen der Komponenten *A* und *B* entspricht, wie wir es z. B. bei Blei-Thalliumlegierungen gefunden haben.[1] Die Beziehungen derartiger irrationaler Maxima der Schmelzpunktskurven zu dem Gesetze der multiplen Proportionen, ebenso wie die Eigenschaften der entsprechenden festen Phasen bedürfen noch weiterer Untersuchungen.

Einheitlicher läfst sich das Diagramm der Legierungen des Kaliums mit Thallium — K*ENF*Tl (Figur 1) diskutieren. Hier sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen: *E*, *N* und *F*.

	Atomverhältnis K : Tl	Schmelzpunkt
Übergangspunkt *E*	ca. 2.03 : 1	ca. 242.2
Dystektischer Punkt *N*	1 : 1	335.0
Eutektischer Punkt *F*	1 : 6.31	172.5

Die Schmelztemperatur des reinen Kaliums mufs etwas höher als 62.5° liegen, sie läfst sich aber nur sehr ungenau bestimmen, da das unter einer Benzin-Vaselinschicht geschmolzene Metall beim Umrühren leicht in einzelne Kügelchen zerfällt, die sich nachher

[1] *Journ. russ. chem. Ges.* **32** (1900), 830.

auch beim Erkalten nicht wieder zu einer kompakten Masse vereinigen. Dieselbe Eigentümlichkeit erschwert auch die Gewinnung homogener Legierungen und man muss daher bei ihrer Darstellung möglichst das Umrühren vermeiden.

Beim Schmelzen erfährt das Kalium eine so starke Volumenzunahme, dafs es an die Oberfläche der deckenden Benzin-Vaselinschicht emporsteigt, falls diese nicht ein beträchtliches spezifisches Gewicht besitzt. Löst man jedoch die kleinste Menge Thallium im Kalium auf, so versinkt dieses sofort und bleibt, allmählich erstarrend, so lange auf dem Boden des Tiegels, bis die Temperatur auf 62.5° gestiegen ist; dann zeigt das Metall wiederum die Tendenz, emporzusteigen.[1] Dieses Verhältnis zeigt, dafs der wohl die Krystallisation von freiem Kalium darstellende absteigende Kurvenzweig eine sehr geringe Ausdehnung hat, und dafs das Metall sich im eutektischen Punkte (bei 62.5°), der bei einer ganzen Reihe von Legierungen beobachtet wird, sich in reinem Zustande ausscheidet. Wahrscheinlich wird die Schmelztemperatur des Kaliums (62.5°) durch Zusatz von Thallium erhöht.

Der Zweig K*E* auf der linken Seite des Diagramms gehört wohl der Verbindung K_2Tl an; diese zersezt sich in dem wenig markierten Übergangspunkte *E* unter Ausscheidung fester körniger Aggregate der Zusammensetzung KTl, denen ein hohes Schmelzpunktsmaximum zukommt (bei 335.0°). Die Verbindung KTl krystallisiert vorzüglich in Form von spröden kompakten Würfeln, die langsam mit der Luftfeuchtigkeit reagieren. Bei der Krystallisation schwimmen die Krystalle KTl auf der Oberfläche der flüssigen Masse (15—30 °/₀ K), woraus zu schliefsen ist, dafs diese Substanz, ebenso wie viele feste Alkaliamalgame (in denen Quecksilber überwiegt) ein spezifisches Gewicht besitzt, das kleiner als die entsprechende flüssige Lösung ist. Offenbar verliert der von manchen Forschern zur Bezeichnung der festen Phase bei Systemen von inhomogenem Gleichgewicht angewandte Ausdruck „Bodenkörper“ bei derartigen Substanzen seine Berechtigung.

Bekanntlich sind K, Na und Tl im freien Zustande sehr weiche und plastische Körper; die Verbindungen dieser Alkalimetalle mit Tl sind dagegen viel härtere und sprödere Substanzen.[2]

---

[1] Diese Erscheinungen wurden von uns auch bei der Anflösung des Zinns im metallischen Natrium beobachtet.

[2] Nach den Untersuchungen von K. L. Winkler (*Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 279 steht aufser Zweifel, dafs das nächste Analogon des Thalliums

Auf Grund aller dieser Beobachtungen dürfte wohl erwiesen sein, dafs das Thallium, gleich seinen Analogen in der 11. horizontalen Reihe des periodischen Systems — Hg, Pb, Bi — eine Reihe von Verbindungen mit Alkalimetallen bildet, in denen die Eigenschaften der Komponenten wesentliche Änderung erleiden.

Wenn wir die typischen Verbindungen, die den Schmelzpunktsmaxima dieser Metallverbindungen entsprechen, mit einander vergleichen, so erhalten wir folgende Reihe, deren einzelne Glieder sich z. B. bei den Natriumverbindungen regelmäfsig in der Zusammensetzung ändern:

$NaHg_2$, $NaTl$, Na_2Pb, Na_3Bi.

Es findet also mit steigendem Atomgewicht und mit Zunahme der sauren Eigenschaften des Schwermetalles ein gesetzmäfsiges Anwachsen der Anzahl der Alkaliatome auf ein Atom des Schwermetalles statt.

II. Legierung des Thalliums mit Cadmium, Zinn und Quecksilber.

Die Untersuchungsmethode dieser Systeme war dieselbe, wie bei den vorigen Legierungen. Die ermittelten Resultate sind in den Tabellen III, IV, V (Seite 102—105) angeführt und in der Figur 3 graphisch dargestellt.

(S. Tabelle III—V, S. 102—105.)

Die Diagramme der Thalliumlegierungen mit Sn, Cd entsprechen dem einfachen Typus der Schmelzpunktskurven und bestehen aus zwei, die Ausscheidung der einzelnen Metalle darstellenden Linien, die sich in den eutektischen Punkten *F* und *E* (Figur 3) schneiden. Die Lage der letzteren wird durch folgende Angaben bestimmt:

Eutektische Punkte	Atomverhältnis	Schmelzpunkt
E (Legierungen Sn mit Tl) . . .	Sn : Tl = 2.2 : 1	170.2°
F (Legierungen Cd mit Tl) . . .	Cd : Tl = 1 : 2.67	203.5°

in der III. Gruppe des periodischen Systems — das Indium auch chemische Verbindungen mit Natrium bildet. Bei der Darstellung mittels des metallischen Natriums aus dem Oxyd giebt das Indium eine spröde Legierung, aus der sich das Natrium durch Wasser nicht vollständig entfernen läfst.

Tabelle III.

Legierungen des Thalliums mit Zinn.

Nummer	Atomprozente Sn	Tl	Schmelztemperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
1	0.00	100.00	301.7°	—	
2	1.08	98.92	299.5	—	Atomerniedrigung des Tl = 2.07°.
3	2.58	97.42	297.5	—	„ „ Tl = 1.67°.
4	4.48	95.52	295.0	—	
5	6.35	93.65	291.7	—	
6	8.14	91.86	289.0	—	
7	10.30	89.70	285.8	—	
8	12.25	87.15	282.2	—	
9	14.43	85.57	278.7	—	
10	16.92	83.08	274.2	—	
11	20.00	80.00	269.5	—	
12	23.92	76.08	265.0	—	
13	26.10	73.90	261.7	—	
14	29.72	70.28	256.2	—	
15	33.37	66.63	250.0	—	
16	36.74	63.26	244.0	—	
17	40.00	60.00	237.7	—	
18	45.40	54.60	226.2	—	
19	50.00	50.00	216.5	—	
20	55.12	44.88	204.5	—	
21	60.00	40.00	192.5	170.2°	
22	62.31	37.69	187.0	—	
23	64.53	35.47	181.0	—	
24	66.66	33.34	ca. 177.0	—	
25	68.20	31.80	171	—	
26	69.00	31.00	170.2	170.2	Eutektischer Punkt *E*.
27	70.65	29.35	172 2	—	
28	72.08	27.92	174.5	—	
29	73.00	27.00	175.5	—	
30	73.87	26.13	176.7	—	
31	75.00	25.00	178.7	—	
32	76.00	24.00	180.3	—	
33	76.89	23 11	181.9	—	
34	78.00	22.00	183.7	—	
35	78.98	21.02	185.5	—	
36	80.00	20.00	187.3	170.2	
37	81.23	18.77	189.4	—	
38	82.49	17.51	191.5	—	
39	83.83	16.17	194.4	170.2	
40	84.63	15.37	196.0	—	
41	85.29	14.71	197.2	—	
42	87.63	12.37	202.4	170.2	
43	88.10	11.90	203.4	—	
44	88 70	11.30	205.0	—	
45	89.58	10.42	206.2	—	

Tabelle III (Fortsetzung).

Nummer	Atomprozente Sn	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
46	90.71	9.29	208.6	—	
47	91.85	8 15	211.2	—	
48	93.03	6.97	213.7	—	
49	94.49	5.51	217.0	—	
50	96.17	3.83	221.1	—	Atomerniedrigung des Zinns = 2.82°.
51	97.96	2.04	225.7	—	„ „ = 2.90°.
52	100.00	0.00	231.5	—	

Tabelle IV.

Legierungen des Thalliums mit Cadmium.

Nummer	Atomprozente Cd	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
1	0.00	100.00	301.0°	—	
2	2.02	97.98	291.7	—	Atomerniedr. des Thalliums = 4.70°.
3	3.96	96.04	283.1	—	„ „ = 4.70°.
4	5.52	94.48	276.5	—	
5	8.28	91.72	265.0	—	
6	10.98	89.02	254.6	—	
7	14.44	85.56	241.4	—	
8	17.71	82.29	229.5	ca. 203.0°	
9	20.80	79.20	219.0	203.5	
10	22.61	77.39	213.7	—	
11	24.33	75.67	209.0	203.6	
12	26.27	83.73	204.4	203.5	
13	21.20	79.80	203.5	203.5	Eutektischer Punkt *F*.
14	31.98	68.02	210.7	203.5	
15	33.97	66.03	214.8	—	
16	36.82	63.18	220.2	—	
17	40.00	60.00	226.0	203.5	
18	43.52	56.48	231.5	—	
19	46.73	53.27	235.7	—	
20	50.00	50.00	239.8	—	
21	53.43	46.57	243.5	—	
22	57.42	42.58	247.2	—	
23	60.00	40.00	250.1	ca. 204.0	

Tabelle IV (Fortsetzung).

Nummer	Atomprozente Cd	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
24	62.43	37.57	252.4°	—	
25	65.2	34.75	254.4	—	
26	66.67	33.33	256.0	—	
27	68.97	31.03	257.8	—	
28	70.37	29.63	259.15	—	
29	72.20	27.80	260.7	—	
30	74.22	25.78	263.0	—	
31	75.07	24.93	263.8	—	
32	77.25	22.75	266.5	—	
33	79.25	20.75	268.5	203.7°	
34	81.09	18.91	271.2	—	
35	82.49	17.51	273.0	—	
36	84.33	15.67	275.8	204.0	
37	85.82	14.18	278.3	—	
38	91.06	8.94	290.2	—	
39	92.53	7.47	293.6	—	
40	94.01	5.99	297.7	—	
41	95.71	4.29	302.7	—	
42	97.54	2.46	310.0	—	Atomerniedr. des Cadmiums = 4.58°.
43	99.05	0.95	316.5	—	„ „ = 4.78°.
44	100.00	0.00	321.0	—	

Tabelle V.

Legierungen des Thalliums mit Quecksilber.

Nummer	Atomprozente Hg	Atomprozente Tl	Schmelz-temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
1	0.00	100.00	301.7°	—	
2	1.44	98.56	295.7	—	Atomerniedrigung des Tl = 4.22°.
3	2.72	97.28	290.5	—	„ „ = 4.23°.
4	4.89	95.11	281.5	—	
5	7.07	92.93	273.0	—	
6	9.19	90.81	263.7	—	
7	11.30	88.70	255.5	—	
8	13.50	86.50	246.0	—	
9	16.56	83.44	233.4	—	
10	19.34	80.66	221.0	—	
11	22.73	77.27	206.5	—	
12	25.07	74.93	196.1	—	
13	29.00	71.00	180.0	—	
14	33.42	66.58	156.7	—	

Tabelle V (Fortsetzung).

Nummer	Atomprozente		Schmelz-temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Hg	Tl			
15	36.77	63.23	138.5	—	
16	40.20	59.80	121.0	—	
17	45.36	54.64	93 0	—	
18	50.06	49.94	ca. 67.0	3.5°	
19	57.90	42.10	ca. 20.0	3.5	
20	60 00	40.00	3.5	—	Eutektischer Punkt *C*.
21	62.18	37.82	9.0	—	
22	64.54	35.46	12.8	—	
23	66.67	33.33	15.0	—	Dystektischer Punkt *B*; $TlHg_2$ enthält 66.67% Hg und 33.33% Tl.
24	68.00	32.00	15.0	—	
25	69.72	30.28	14.5	—	
26	72.10	27.90	12.0	—	
27	75.00	25.00	5.5	—	
28	77.70	22.30	−3.0	—	
29	80.00	20.00	−11.5	−60.0	
30	84.12	15.88	ca. −30.0	−60.0	
31	91.66	8.34	−60.0	—	Eutektischer Punkt *A*.
32	93.22	6.78	−56.0	—	
33	94.32	5.68	−53.0	—	
34	96.89	3.11	−46.0	—	Atomerniedrigung −2.32°.
35	98.76	1.24	ca. −41.0	—	" −1.63°.
36	100.00	0.00	−39.0	—	

(S. Figur 3, S. 106.)

Der allgemeinen Form der Kurven nach stehen diese Thalliumlegierungen den entsprechenden Bleilegierungen sehr nahe. Der für Linie Cd*F* (zwischen 30—40 %) charakteristische Knickpunkt wiederholt sich z. B. auch in dem CdPb-Diagramm.[1] Dasselbe gilt auch für die hohe Atomdepression, die sich bei den Legierungen zeigt, wie es aus dem Vergleiche der bei den geringen Konzentrationen des aufgelösten Metalles berechneten Erniedrigungsgröfsen ersichtlich ist (siehe Tabelle VI und VII).

[1] Die Untersuchung der Schmelzbarkeit des Systems Pb + Cd wurde im Chem. Laboratorium des Berginstitutes zuerst von A. N. Kusnezoff ausgeführt, dann fortgesetzt von A. Kapp (siehe A. Kapp, Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Legierungen. Inaug.-Dissertation, Königsberg 1901).

Die starke Verminderung der Atomdepression des Thalliums und des Bleis bei der Auflösung von Cadmium und Zinn hängt

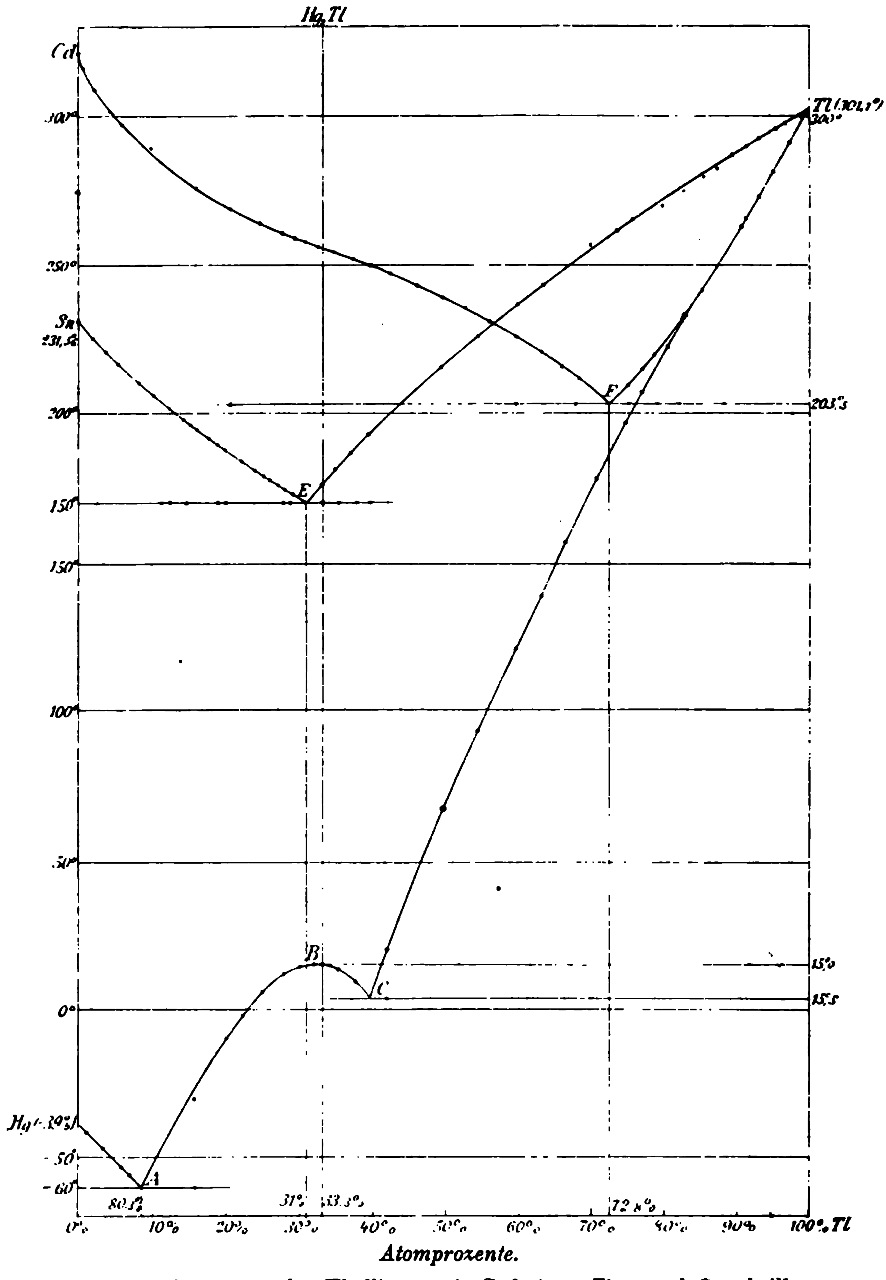


Fig. 3. Legierung des Thalliums mit Cadmium, Zinn und Quecksilber.

höchstwahrscheinlich von der Ausscheidung fester Lösungen ab. In Übereinstimmung damit steht auch der Umstand, dafs die Härte der Legierungen Sn und Tl bedeutend gröfser ist, als die jeder einzelnen Komponente.

Tabelle VI.

Aufgelöstes Metall	Lösungsmittel: Tl, theoretische Atomerniedigrung = ca. 6.0	Lösungsmittel: Blei, theoretische Atomerniedrigung = ca. 6.5
Zinn	2.0 – 1.7	1.7
Cd	2.0 – 4.7	4.1

Tabelle VII.

Aufgelöstes Metall	Lösungsmittel: Zinn, theoretische Atomerniedrigung = 3.0	Lösungsmittel: Cd, theoretische Atomerniedrigung = 4.5
Tl	2.9	4.5
Blei	2.8	4.4

Für ein dem vorigen nahe stehendes System, nämlich für Legierungen des Zinns mit Wismut, in denen das Zinn auch eine verhältnismäfsig kleine Atomerniedrigung besitzt (2.4 statt 3.0) äufsert sich, unter dem Mikroskop betrachtet, die Bildung der festen Lösungen in Form der sogenannten sekundären Struktur der Zinnkrystalle.

Das Schmelzdiagramm der Thalliumamalgame unterscheidet sich scharf von den eben beschriebenen durch die Existenz eines, zwischen den eutektischen Punkten *C* und *A* auftretenden Maximums *B* der Schmelztemperatur 15° mit 33.33 Atomprozenten Tl. Der Zweig *A B C* gehört der chemischen Verbindung $TlHg_2$, die ohne Zersetzung schmilzt und nach dem Typus der Alkaliamalgame $NaHg_2$ und KHg_2 zusammengesetzt ist; diese haben bekanntlich hohe Temperaturmaxima. Die Existenz der Verbindung $TlHg_2$ läfst darauf schliefsen, dafs das Thallium dem Quecksilber gegenüber die Funktion des Alkalimetalles ausübt.

Rechts vom eutektischen Punkte *C* (bei 3.5°; 40.0 Atomprozente Tl) steigt die Schmelzpunktskurve ununterbrochen bis 301.7° und entspricht den flüssigen Amalgamen, die im Gleichgewicht mit den Krystallen des metallischen Natriums, oder richtiger, mit dessen

festen Lösungen mit Quecksilber sich befinden. Hiermit steht auch die verhältnismäfsig geringe Atomdepression des Thalliums (4.2 statt 6.5—6.8) in Übereinstimmung.

Bei niederen Temperaturen löst sich das Thallium in grofsen Mengen im Quecksilber auf und bewirkt eine allmähliche Erniedrigung des Schmelzpunktes (Zweig Hg *A*). Der untere eutektische Punkt *A*, in welchem eine totale Erstarrung der Amalgame erfolgt, befindet sich bei – 60 und entspricht einem Prozentgehalt von 8.34 Atomprozenten des Tl. Diese Legierung hat die niedrigste Erstarrungstemperatur, die bisher bei metallischen Substanzen beobachtet ist.

Die oben angeführte Analogie des Thalliums und der Alkalimetalle beschränkt sich nicht nur auf die Verbindungen des Thalliums mit dem Quecksilber, sondern kann auch in dessen Legierungen mit Blei und Wismut verfolgt werden; diesbezügliche Versuche bilden den Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des elektrotechnischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1901.

Über die Schmelztemperaturen der Legierungen des Natriums mit Kalium.

Von

N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Die Fähigkeit des Natriums, dem Quecksilber ähnliche, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierungen zu bilden, war schon längst bekannt. Die bisher in der Litteratur verstreuten kurzen Angaben gestatten keine scharfe Charakteristik des Verhaltens dieser einfachen Körper beim Schmelzen. Nach den Beobachtungen von HAGEN[2] hat die der Formel NaK entsprechende Legierung eine Schmelztemperatur = 4.5°. ROSENFELDT[3] wies nach, dafs das Gemisch von gleichen Gewichtsteilen K und Na bei 6° schmilzt.

Bei der Erforschung des Verhaltens des K und des Na den anderen Metallen gegenüber haben wir auch die Untersuchung der Schmelzbarkeit des Doppelsystems K + Na ausgeführt. Die dabei angewandte Methode ist bereits in unserer Abhandlung: „Über die Thalliumlegierungen" beschrieben;[4] hervorzuheben ist nur, dafs hier ein besonderer Wert auf das spezifische Gewicht des Benzin-Vaselinölgemisches zu legen ist, das zur Verhinderung der Oxydation des Metalles dient. Das Gemisch mufs so zusammengestellt sein (spezifisches Gewicht gegen 0.81), dafs das flüssige Kalium darin untersinkt. Aufserdem darf die Siedetemperatur nicht unter 97.5° (Schmelztemperatur des Natriums) liegen, denn sonst zerfallen die flüssigen metallischen Legierungen, besonders diejenigen mit grofsem Kaliumgehalte, in dem siedenden Kohlenwasserstoffgemische in kleine Kügelchen, die nachher kaum zu einer homogenen Masse zu ver-

[1] Ins Deutsche übertragen von M. Koss in Berlin.

[2] HAGEN, *Wied. Ann.* **19** (1883).

[3] ROSENFELDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 1658.

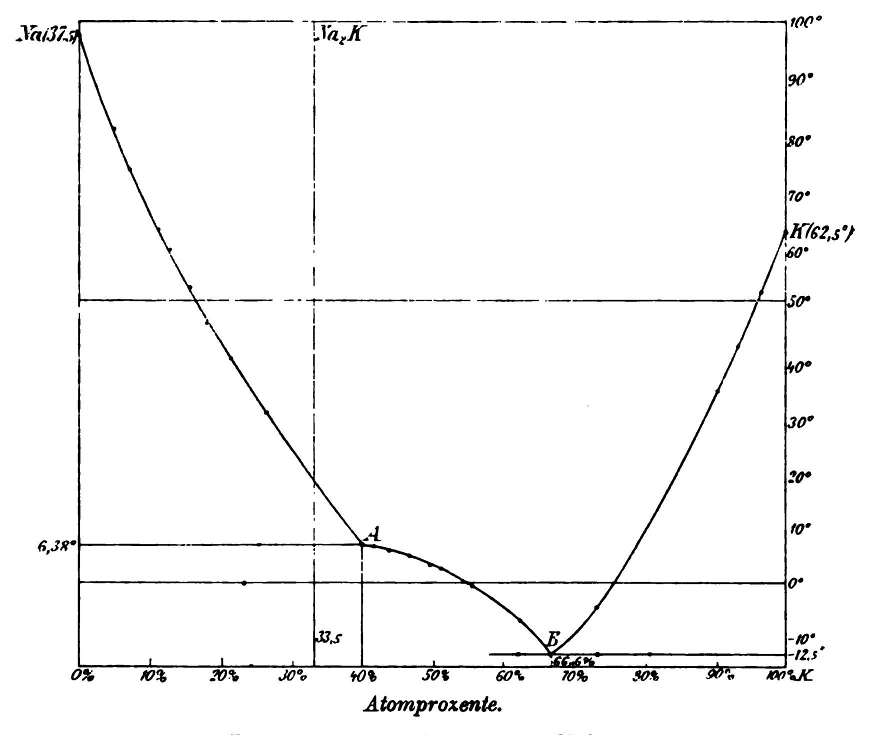
[4] *Journ. russ. chem. Ges.* **33** (1901), 565. *Z. anorg. Chem.* **29**, 86.

einigen sind. Ebenso mufs das Umrühren derartiger Legierungen mit grofser Vorsicht vorgenommen werden, um das Zerfallen in Kügelchen zu vermeiden. Das Schmelzen der beiden gewogenen Alkalimetalle wurde in eisernen Tiegeln, die sich in einem vorher bis zur notwendigen Temperatur erhitzten Sandbade befanden, ausgeführt. Die Zahlenergebnisse der Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben und in Form eines Schmelzdiagramms graphisch dargestellt. Die Konstruktion des Diagramms und die Aufstellung der Tabelle sind dieselben, wie in der vorigen Abhandlung.

Legierungen des Na mit K.

Nummer	Atomprozente		Schmelz-temperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutekt. Punkte	Bemerkungen
	Na	K			
1	100.00	0.00	97.5°	—	
2	97.40	2.60	88.7	—	Atomerniedrigung = 3.29°.
3	95.14	4.86	80 5	—	
4	91.76	8.24	70.2	—	
5	89.04	10.96	63.1	—	
6	87.58	12.42	58.7	—	
7	84.73	15.27	52.2	—	
8	82.54	17.46	46.0	—	
9	79.12	20.88	40.0	—	
10	74.65	25.35	31.5	6.88°	
11	73.76	26.34	30.5	—	
12	66.20	33.80	ca. 17.5	6.88	
13	61.23	38.77	8.8	6.88	
14	59.95	40.05	6.88	6.88	Übergangspunkt *A*.
15	58.20	41.80	6.5	—	
16	56.40	43.60	5.5	—	
17	53.40	46.60	5.0	—	
18	50.50	49.50	3.6	—	
19	48.90	51.10	2 9	—	
20	44.60	55.40	−0.4	—	
21	38.00	62.00	−6.8	niedriger als −10.2	
22	33.36	66.64	−12.5	−12.5	Eutektischer Punkt *B*.
23	24.70	75.30	ca. 4.0	−12.5	
24	19.83	80.17	—	−12.5	
25	9.11	90.89	ca. 35.0	—	
26	6.75	93.25	42.5	—	Atomerniedrigung = 2.76°.
27	3.50	96.50	51.5	—	
28	0.00	100.00	ca. 62.5	—	

Das Schmelzpunktsdiagramm dieses Doppelsystems ist charakterisiert durch die Existenz von zwei deutlich hervortretenden



Legierungen des Natriums mit Kalium.

Punkten *A* und *B*, die durch folgende Temperaturen und Verhältnisse der Na- und K-Atome in der flüssigen Phase bestimmt werden.

	Temperaturen	Verhältnis d. Atome Na : K
Übergangspunkt *A* . . .	6.88°	1.497 : 1
Eutektischer Punkt *B* . .	−12.5	1 : 2.00

Diese Übergangspunkte teilen die ganze Schmelzkurve in drei einzelne Teile, Na *A*, *A B* und *B* K. Der erste und der dritte davon zeigen die Schmelzpunktserniedrigungen bei der Auflösung eines Metalles in dem andern. Beide sind konvex zu der Abscissenaxe gelegen, die die Konzentrationen in dem Schmelzdiagramm darstellt. Dieses Verhalten zeigt, dafs das Kalium und Natrium sich hier

nicht im reinen Zustande ausscheiden, sondern isomorphe Gemische feste Lösungen) bilden.

Der mittlere Zweig *AB* entspricht der Bildung der definierten Verbindung Na_nK; die wahrscheinliche Zusammensetzung der letzten läſst sich aus der Lage des Übergangspunktes *A* ableiten. Da das Verhältnis der Atome Na : K in diesem Punkte = 1.497 : 1 ist, so muſs der Koëffizient *n* gleich oder gröſser als 1.5 sein, was zu den Formeln

$$Na_3K_2 \text{ oder } Na_2K$$

führt.

Diese Folgerung widerspricht den Angaben von Joannis,[1] der auf Grund seiner Beobachtungen über die Bildungswärme der Legierungen von Na und K im flüssigen Zustande zu dem Schlusse kam, daſs die einzige Verbindung dieser Metalle die Zusammensetzung NaK_2 haben muſs. Das oben konstruierte Schmelzdiagramm aber hat an dieser Stelle den eutektischen Punkt *B* (Verhältnis der Atome Na : K = 1 : 2; Schmelztemperatur $-12,5^0$), dessen feste Phase das Gemisch von Kalium (richtiger — feste Lösung Na in K) mit der Verbindung Na_nK, wo $n \geqslant 1.5$ ist, darstellt.

[1] Joannis, *Ann. Chim. Phys.* [6] 12 (1887), 358.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1901.

Über die Polyhalogenverbindungen der Erdalkalien.

Von

JULIUS MEYER.

Es ist eine bereits seit langer Zeit bekannte Thatsache, dafs sich Jod in den Lösungen seiner Metallverbindungen in reichlichem Mafse zu lösen vermag. Da das Halogen aus diesen Lösungen sehr leicht entfernt werden kann, z. B. durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, Äther u. s. w., so glaubte man, dafs hier nur eine physikalische Lösung vorläge.[1] Hierfür spricht auch die aufserordentliche Reaktionsfähigkeit des gelösten Jods, z. B. gegen Natriumthiosulfat. Nun haben aber WELLS und WHEELER[2] gezeigt, dafs die Alkalien feste Polyjodide von der Form MeX_3 und MeX_5 zu bilden vermögen und dafs die Chloride und Bromide der Gruppe sich ganz ähnlich verhalten. Durch LE BLANC und NOYES[3] ist dann der Nachweis geführt, dafs beim Auflösen von Jod in Jodkalium eine neue Verbindung entsteht, dafs das Halogen also chemisch gebunden ist.

Es lag nun der Schlufs nahe, dafs die übrigen Halogenmetallverbindungen ebenfalls Polyhaloïde bilden würden, und von einigem Interesse schien mir die Gruppe der Erdalkalien zu sein. In einer thermochemischen Untersuchung macht BERTHELOT[4] einige kurze Angaben über die Möglichkeit der Existenz des Baryumperbromids $BaBr_6$. GOODWIN[5] hat gezeigt, dafs eine Lösung von Chlor in $SrCl_2$ oder $CaCl_2$ beim Abkühlen kein Chlorhydrat ausscheidet.

---

[1] BAUDRIMONT, *Compt. rend.* 51, 527. — DOSSIUS und WEITH, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 379.

[2] *Z. anorg. Chem.* 1, 85. 442.

[3] LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 401.

[4] BERTHELOT, *Compt. rend.* 94, 1619; 100, 761.

[5] GOODWIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 3039.

Demnach scheint das Chlor in der Lösung nicht in freiem Zustande gelöst zu sein, sondern ist wahrscheinlich von den Chloriden unter Bildung von Polychloriden addiert worden. JAKOWKIN[1] nimmt an, dafs beim Auflösen von Jod in Baryumjodid eine Verbindung BaJ_6 entsteht.

Da über die Löslichkeit von Jod in den Chloriden und Bromiden bisher nichts bekannt war, habe ich zuerst diese Verhältnisse quantitativ untersucht. Es wurden 10 %ige Lösungen der Erdalkalihaloïde mit einem Überschufs von gepulvertem Jod versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Halogen anfing zu verdampfen. Nach längerem energischen Schütteln wurden die Kölbchen, welche 50 ccm fafsten, in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gehängt, und der Inhalt nach drei Stunden gegen $Na_2S_2O_3$ titriert. Das Jod hatte sich inzwischen in feinen nadelförmigen Krystallen zum Teil wieder ausgeschieden.

Von 100 ccm der 10 %igen Lösungen werden gelöst:

	Cl_2	Br_2	J_2
Ba	0.067	0.231	6.541 g J
Sr	0.066	0.270	6.616 g J
Ca	0.078	0.274	8.062 g J
Temp.	18.5°	13.5°	13.5°

Die Löslichkeit von Jod in reinem Wasser bei mittlerer Temperatur ist 0.0142. Demnach wird auch durch die Chloride und Bromide bedeutend mehr Jod aufgenommen, als von reinem Wasser. Eine quantitative Bestimmung der von Choriden und Bromiden aufgenommenen Brommengen war nicht möglich, da die Lösungen kontinuierlich Bromdämpfe ausstofsen. Ebenso verhalten sich mit Chlor gesättigte Chloridlösungen. Ich konnte nur feststellen, dafs, wie schon BERTHELOT[2] gefunden hat, das Brom in beträchtlicher Menge aufgenommen wird.

Es war nun zu entscheiden, ob die Halogene in den Lösungen chemisch gebunden oder nur physikalisch gelöst waren. Zur Lösung der Frage habe ich die kryoskopische Methode gewählt, da diese bei mehr oder weniger grofser Einfachheit der Ausführung eine fast beliebige Steigerung der Genauigkeit erlaubt. Der Apparat, welchen ich anwandte, ist von W. BILTZ und mir schon früher benutzt

[1] JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 20. 19.

[2] BERTHELOT, *Compt. rend.* 100, 761.

worden und wird in einer demnächst erscheinenden Abhandlung[1] ausführlich beschrieben werden.

Als allgemeinstes Resultat der Gefrierpunktsbestimmungen ergiebt sich, dafs die Gefrierpunkte der Haloïdlösungen durch Zusatz von Halogen nur in äufserst geringem Mafse verändert werden, und zwar gehen sie einige Male noch weiter herab, einige Male aber auch zurück. Es ist also die Molekülzahl des gelösten Stoffes nur sehr wenig gewachsen oder selbst in einigen Fällen geringer geworden. Das hinzugefügte Halogen ist demnach von den Erdalkalihaloïden gebunden und die entstandenen Polyhaloïde sind weniger dissoziiert als die Monohaloïde. Es ist vorläufig nicht möglich, etwas Sicheres über den Dissoziationszustand der gelösten Körper zu sagen, etwa nach dem Vorgange von JAKOWKIN[2] und YUKISHI OSAKA.[3] Aber aus den Werten für die Konstante K und für das Molekulargewicht geht soviel hervor, dafs sich in erster Linie stets eine Polyhalogenverbindung mit vier Halogenatomen bildet, also von der Form $Me^{II}X_4$. Dieses Resultat werde ich weiter unten durch die Darstellung von Tetrajodiden stützen. Die mehrfachen Bromverbindungen konnte ich nur in beschränktem Mafsstabe untersuchen, da die ausgestofsenen Bromdämpfe den Apparat allmählich angriffen und zu zerstören drohten. Die Chlorverbindungen habe ich nur qualitativ untersucht. Sie ordnen sich aber ohne jeden Zweifel den übrigen Polyhaloïden bei; denn eine merkliche Temperaturerniedrigung konnte auch hier nicht konstatiert werden.

BaJ_2	H_2O	Depr.	Mol.-Gew.	Konst.	Norm.
0.8895 g	81.58 g	0.143°	141.63	51.31	0.028
1.9479	83.97	0.300	143.04	50.57	0.059
3.4961	87.46	0.511	144.72	49.98	0.102
5.2550	91.43	0.732	145.26	49.80	0.147
7.4028	96.28	0.985	144.4	50.12	0.197

Der theoretische Wert der Konstanten, $3 \cdot 18.5 = 55.5$, wird nur bei unendlicher Verdünung erreicht. In Bezug auf den eigentümlichen Gang der Konstanten K und des Molekulargewichtes mufs ich auf die erscheinende Abhandlung verweisen. In die letzte

[1] *Zeitschr. phys. Chem.*

[2] JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 539; **20**, 19.

[3] YUKISHI OSAKA, *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 743.

Lösung wurde nun gepulvertes Jod eingetragen und die Annahme gemacht, dafs sich nur Tetrajodid gebildet hätte. Die gefundenen Werte für M und *K* stimmen gut. *M'* ist das mittlere berechnete Molekulargewicht.

BaJ_2	J	% BaJ_2	% BaJ_4	H_2O	Depr.	*M'*	*M*	*K*	Norm.
7.4028	0.1732	6.88	0.25	96.28	0.984	403	148	50.39	0.195
7.4028	0.3689	6.58	0.55	96.28	0.983	410	151.91	49.97	0.197
7.4028	0.6173	6.21	0.92	96.28	0.982	424	156.93	49.93	0.197
7.4028	0.9583	5.71	1.42	96.28	0.980	441	163.93	49.81	0.197
7.4028	1.2016	5.35	1.78	96.28	0.980	455	168.7	49.39	0.199

Bei einem zweiten Versuche wurde eine Quantität Wasser allmählich mit einer Lösung versetzt, welche 24.75 % BaJ_2 und 19.39 % Jod enthielt. Diese Zusammensetzung entspricht einer Lösung mit 32.42 % BaJ_4 + 11.72 % BaJ_2 oder mit 9.83 % BaJ_2 + 34.31 % BaJ_6. Das mittlere Molekulargewicht ist dementsprechend 331, bezw. 712 und 786.

BaJ_2+J	H_2O	Depr.	*M*	*K* I	*K* II	*K* III	Normalität I	Normalität II	Normalität III
1.5061	81.17	0.113	303.75	20.15	43.38	47.95	0.056	0 026	0.024
5.0688	84.11	0.348	320.36	19.10	41.14	45.38	0.182	0.085	0.077
8.8338	87.22	0.567	330.46	18.52	39.88	44.00	0.306	0.179	0.162
12.3880	89.16	0.767	335.12	18.26	39.33	43.38	0.334	0.195	0.177
16.5270	93.58	0.967	345.73	18.11	39.01	43.03	0.543	0.248	0.225

Das Baryumbromid, welches bei der folgenden Bestimmung verwendet wurde, stellte ich mir durch Einwirkung von Brom auf eine Suspension von Baryumhydroxyd in 50 % Alkohol her. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Als Nebenprodukt bildet sich reichlich Essigsäureäthylester. Als ich auf analoge Weise Baryumjodid herstellen wollte, bildete sich stets in grofser Menge Jodoform.

$BaBr_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K*	Norm.
5.622	86.74	1.080	111.03	49.49	0.218
7.954	89.34	1.488	110.68	49.64	0.300
10.768	92.48	1.960	109.90	50.00	0.392
13.753	95.82	2.442	108.74	50.53	0.483

Zu einer gewogenen Quantität Wasser wurde allmählich eine Lösung pipettiert, welche 23.58 % $BaBr_2$ + 5.32 % Br = 13.59 %

$BaBr_2$ + 15.31 % $BaBr_4$ = 18.60 % $BaBr_2$ + 10.20 % $BaBr_6$ enthielt. Die bezüglichen mittleren Molekulargewichte sind 272, 371, 409. Auch in diesem Falle stimmen die gefundenen Werte am besten auf das Gemisch von Di- und Tetrabromid.

$BaBr_2 + Br_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K*			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
0.9200	84.13	0.150	134.9	37.42	50.89	56.10	0.040	0.029	0.026
2.0340	86.87	0.316	137.1	36.75	50.07	55.20	0.088	0.063	0.059
4.2342	92.29	0.573	148.1	33.98	46.44	51.08	0.169	0.125	0.113
4.9994	94.17	0.695	141.3	35.61	48.57	53.54	0.195	0.143	0.130

Zu dieser Lösung wurden nun zwei Quantitäten Jod hinzugefügt, wodurch der gelöste Stoff aus

2.3486 $BaBr_2$ + 2.0448 $BaBr_4$ + 0.9350 $BaBr_4J_2$
bezw. aus 2.3486 $BaBr_2$ + 0.5110 $BaBr_4$ + 3.3213 $BaBr_4J_2$ besteht.

$BaBr_2 + Br_2 + J_2$	H_2O	Depr.	*M*	*M'*	*K*	Norm.
5.3284	94.17	0.692	151.3	431	52.71	0.131
6.1809	94.17	0.689	176.2	532	55.93	0.126

Bei Strontium und Calcium waren die beobachteten Verhältnisse die gleichen. Die gefundenen Daten setze ich kurz hierher.

SrJ_2	H_2O	Depr.	*M*	*K*	Norm.
0.6712	81.48	0.130	117.23	53.97	0.024
2.0809	83.84	0.385	119.26	53.05	0.073
3.2372	85.76	0.586	119.17	53.09	0.111
4.9600	88.64	0.894	115.78	54.64	0.164
6.4684	91.16	1.130	116.15	54.46	0.261

31.76 SrJ_2 + 15.21 J = 21.55 SrJ_6 + 25.42 SrJ_2 = 35.64 SrJ_4 + 11.34 SrJ_2. M = 313, 570, 526.

$SrJ_2 + J_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K*			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
1.0860	81.42	0.143	172.5	33.61	61.11	56.46	0.042	0.023	0.025
3.3789	84.01	0.454	163.9	35.40	64.35	59.38	0.128	0.070	0.077
5.2123	86.09	0.680	164.7	35.21	64.02	59.08	0.192	0.106	0.116
6.5895	87.63	0.840	165.2	35.12	63.82	58.90	0.238	0.131	0.144
9.6166	91.05	1.197	168.2	35.58	64.60	59.61	0.337	0.185	0.203

SrJ_2	J_2	H_2O	Depr.	*M*	*M'*	*K*	Norm.	$\%\,SrJ_2$	$\%\,SrJ_4$
6.4684	0.0205	91.16	1.128	116.7	343	54.39	0.207	6.27	0.03
6.4684	0.2474	91.16	1.126	121.0	360	55.31	0.208	5.96	0.32
6.4684	0.7466	91.16	1.127	129.9	380	54.05	0.209	5.29	0.97
6.4684	1.5990	91.16	1.127	145.1	423	53.97	0.214	4.16	2.05

$SrBr_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K*	Norm.
1.2017	83 28	0.245	86.53	53.02	0.058
2.2930	86.52	0.566	86.62	52.96	0.109
3.2763	89.44	0.784	84.47	53.08	0.148
4.9165	94.30	1.120	81.12	53.28	0.210
6.9005	100.19	1.492	83.46	53.72	0.278

$$23.41\ SrBr_2 + 7.13\ Br = 12.41\ SrBr_2 + 18.13\ SrBr_4$$
$$= 12.63\ SrBr_6 + 17.91\ SrBr_2.\quad M = 227,\ 342,\ 379.$$

$SrBr_2 + Br_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K*			Normalität		
				I	II	III	I	II	III
1.0059	82.34	0.209	108.1	38.84	58.81	64.84	0.054	0.036	0.032
1.9211	84.42	0.379	111.0	37.80	56.96	63.12	0.103	0.053	0.047
2.8357	86.50	0.542	111.9	37.70	56.54	62.81	0.148	0.096	0.086
3.8757	88.86	0.719	112.7	37.42	56.38	62.48	0.192	0.128	0.114
5.2414	91.97	0.942	112.0	37.52	56.53	62.65	0.251	0.167	0.148

$$2.1308\ SrBr_2 + 2.8901\ SrBr_4 + 0.3581\ SrBr_4J_2.$$
$$2{,}1308\ SrBr_2 + 1{,}8768\ SrBr_4 + 2.0038\ SrBr_4J_2.$$

$SrBr_2 + Br_2 + J_2$	H_2O	Depr.	*M*	*M'*	*K*	Norm.
5.3790	91.97	0.932	115.3	361	53.88	0.173
6.0114	91.97	0.928	129.5	435	58.27	0.159

CaJ_2	H_2O	Depr.	*M*	*K*	Norm.
0.9646	82.21	0 197	110.19	49.36	0.034
2.2021	85.16	0.430	111.25	48.89	0.088
3.1253	87.37	0.594	111.49	48.82	0.122
4.7979	95.98	0.830	111.42	48.82	0.170
5.7206	98.18	0.985	109.43	49.70	0.198

$$28.04\ CaJ_2 + 5.10\ J = 22.10\ CaJ_2 + 11.00\ CaJ_4 = 25.05\ CaJ_2$$
$$+ 8.05\ CaJ_6.\quad M = 288,\ 361,\ 399.$$

$CaJ_2 + J_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K* I	*K* II	*K* III	Normalität I	Normalität II	Normalität III
0.7062	81.26	0.117	137.4	38.75	48.60	53.72	0.031	0.024	0.023
1.8520	83.57	0.306	134.0	39.74	49.85	55.09	0.078	0.061	0.058
2.7612	85.41	0.455	131.4	40.51	50.81	56.16	0.114	0.088	0.083
4.4452	88.82	0.706	131.1	40.60	50.92	56.28	0.173	0.137	0.129
5.6327	91.22	0.874	130.7	40.74	51.09	56.47	0.214	0.164	0.155

CaJ_2	J	% CaJ_2	% CaJ_4	H_2O	Depr.	*M*	*M'*	*K*	Norm.
3.1254	0.3712	3.07	0.91	87.37	0.591	125.3	352 5	52.06	0.114
3.1254	0.5989	2.76	1.47	87.37	0.590	133.7	382.5	52.94	0.111
3.1254	0.8917	2.40	2.15	87.37	0.590	144.2	414.3	53.16	0.111
3.1254	1.4017	1.69	3.40	87.37	0.592	162.5	464.0	52.84	0.112

$CaBr_2$	H_2O	Depr.	*M*	*K*	Norm.
0.8598	82.67	0.264	72.89	50.76	0.052
1.4511	84.07	0.441	72.41	51.10	0.086
2.3443	86.20	0.703	71.57	51.70	0.136
3.6552	89.31	1.066	71.03	52.09	0.205
4.7397	91.89	1.363	70.01	52.85	0.258

$$25.97\ CaBr_2 + 12.26\ Br = 10.68\ CaBr_2 + 27.58\ CaBr_4$$
$$= 21.72\ CaBr_6 + 16.54\ CaBr_2.\quad M = 187,\ 316,\ 382.$$

$CaBr_2 + Br$	H_2O	Depr.	*M*	*K* I	*K* II	*K* III	Normalität I	Normalität II	Normalität III
0.8354	79.50	0.203	95.8	36.12	60.98	73.82	0.056	0.033	0.028
1.9056	81.23	0.429	101.2	34.20	57.73	69.72	0.125	0.074	0.062
3.4006	83.65	0.659	114.1	30.32	51.17	61.94	0.216	0.129	0.107
4.8487	85.99	1.017	102.5	33.73	56.94	68.92	0.298	0.179	0.148
5.9988	87.85	1.233	102.6	33.72	56.89	68.91	0.368	0.216	0.179

$$1.6744\ CaBr_2 + 4.1554\ CaBr_4 + 0.2874\ CaBr_4J_2$$
$$1.6744\ CaBr_2 + 3.8392\ CaBr_4 + 0.8267\ CaBr_4J_2$$
$$1.6744\ CaBr_2 + 2.7908\ CaBr_4 + 2.6147\ CaBr_4J_2$$
$$1.6744\ CaBr_2 + 1.6022\ CaBr_4 + 4.6420\ CaBr_4J_2$$

$SrBr_2 + Br_2 + J_2$	H_2O	Depr.	*M*	*M'*	*K*	Norm.
6.1172	87.85	1.239	104.0	326.6	58.11	0.213
6.3403	87.85	1.244	107.3	356.0	61.36	0.203
7.0799	87.85	1.250	108.8	386.7	60.00	0.219
7.9185	87.85	1.256	133.0	475.1	66.20	0.190

Die Lösungen der drei Chloride wurden nacheinander mit Cl, Br und J gesättigt. Sie zeigten jedoch keine gröfsere Änderung der Gefriertemperatur. Der Gehalt an Cl und Br konnte nicht genau bestimmt werden, da diese beiden Halogene fortwährend aus der Lösung entwichen, und Jod war nur in sehr geringer Menge gelöst, wie schon aus der Tabelle der Löslichkeit des Jods hervorgeht.

In Übereinstimmung mit vereinzelten früheren Versuchen geht aus dieser Untersuchung hervor, dafs Polyhalogenverbindungen in Lösungen existieren und dafs sie ziemlich stark dissoziiert sind. Ich versuchte nun, diese Körper in festem Zustande zu gewinnen. Ein Erfolg wurde jedoch nur bei den Jodiden der Erdalkalien erzielt.

Das Calciumtetrajodid CaJ_4 kann sehr leicht durch Mischen von gepulvertem Jod und Calciumjodid in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen erhalten werden. Erwärmt man das Gemenge der trockenen Komponenten auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich dasselbe mit tiefschwarzer Farbe zwischen 70 und 80°. Der genaue Schmelzpunkt läfst sich nur sehr schwierig bestimmen, da das Tetrajodid ebenso hygroskopisch ist wie das Dijodid. Beim Erstarren der geschmolzenen Substanz bildet sich eine krystallinische Masse, und es war möglich, bisweilen einige Nadeln zu isolieren. Der Krystallbrei reflektiert das Licht mit grünem Metallglanze. Dafs hier kein mechanisches Gemenge der beiden Komponenten vorliegt, ergiebt sich daraus, dafs auch bei 100° keine Joddämpfe auftreten, wie man dies bei freiem Jod stets beobachten kann. Die Tetrajodide von Strontium und Baryum verhalten sich wie CaJ_4. Die Verflüssigung des Gemisches auf dem Wasserbade mufs oft durch eine Spur Wasser eingeleitet werden, und dann ist eine Krystallisation speziell beim BaJ_4 oft nur durch stärkeres Abkühlen zu erreichen.

In Wasser lösen sich die drei Tetrajodide mit rotbrauner Farbe glatt auf. Hierdurch unterscheiden sie sich von den höheren Jodiden, welche bei mäfsiger Verdünnung Jod abscheiden. Aus den Lösungen der Tetrajodide können zwei Atome Jod durch CS_2, $CHCl_3$ u. s. w. extrahiert werden. Dasselbe ist auch bei den festen Körpern möglich.

Schmilzt man die normalen Jodide mit zwei, drei und vier Molekülen Jod zusammen, so erhält man krystallinische Masse von der Zusammensetzung $M^{II}J_6$, $M^{II}J_8$ und $M^{II}J_{10}$. Diese Körper sind im Aussehen den Tetrajodiden ganz ähnlich. Dafs hier Verbindungen

vorliegen, ergiebt sich wie bei den Tetrajodiden aus den so aufserordentlich verringerten Dampfdrucken des Jods. Sublimationsprodukte wurden nicht beobachtet. Diese Polyjodide sind zwar ebenfalls hygroskopisch; aber gegen gröfsere Wassermengen sind sie sehr unbeständig, und sie zerfallen zum grofsen Teile in freies fein verteiltes Jod und die entsprechenden Tetraiodide.

Beim Erwärmen eines Moleküles Calciumbromid mit einem Molekül Brom entstand eine rotbraune, flüssige Masse, die beim Abkühlen zu einem tiefroten Kystallbrei erstarrte. Diese Substanz giebt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend Brom an die Umgebung ab, während weifses Calciumbromid zurückbleibt, sodafs es doch wohl zweifelhaft ist, ob hier eine Verbindung $CaBr_4$ vorliegt. Ein gleiches Verhalten wurde beim Strontium und Baryum beobachtet. Die höheren Bromide der Erdalkalien scheinen noch unbeständiger zu sein wie die Tetrabromide. Ebenso war es mir nicht möglich, Bromjodverbindungen zu erhalten. Von den Chloriden liefs sich überhaupt keine Polyhalogenverbindung in festem Zustande darstellen.

Während in den Lösungen unzweifelhaft die Polyhaloïde als chemische Verbindungen vorliegen, kann man die festen Polyjodide wohl besser als Molekülverbindungen von $Me^{II}J_2$ und $n\,J_2$ betrachten. Denn die Eigenschaften der Körper haben grofse Ähnlichkeit mit denen der einzelnen Komponenten. Ferner ist die Bindung eine derartig lockere, dafs Brom und Chlor gar nicht festgehalten werden.

Bei den mehrfachen Halogenverbindungen der Alkalien wächst die Beständigkeit bis zum Cäsium. Die Erdalkalien zeigen ein umgekehrtes Verhalten, da die Calciumverbindung CaJ_4 die stabilste zu sein scheint. Ein anormales Verhalten läfst sich auch aus den Gefrierpunktsbestimmungen ersehen. Betrachtet man die Konstanten K von $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2, so zeigt sich, dafs der Wert für BaJ_2 dem idealen Werte 55.5 am nächsten kommt, und dafs $BaCl_2$ am entferntesten liegt. Demnach müfste BaJ_2 in Lösung am stärksten dissoziiert sein, und $BaBr_2$ noch stärker als $BaCl_2$, wenn diese Anomalie nicht durch andere Ursachen bedingt ist, was auch der Fall zu sein scheint. Bei den Strontium- und Calciumver-Bindungen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Göttingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1901.

Über den Einflufs von Salzsäure bei der Fällung von Cuprosulfocyanid.

Von

R. G. van Name.[1]

Vor einiger Zeit[2] habe ich berichtet über eine Reihe von Versuchen, betreffend die Bestimmung des Kupfers durch Fällung als Cuprosulfocyanid und Wägung dieses Körpers. Aus dieser Untersuchung war geschlossen worden, dafs die Genauigkeit der angegebenen Bestimmungsmethode nicht wesentlich beeinflufst wird durch die Gegenwart ziemlich grofser Mengen von Schwefel- oder Salzsäure. Ich hatte jedoch bei der Diskussion der Resultate — was eigentlich notwendig gewesen wäre — keinen Unterschied gemacht zwischen dem Fall, wo ursprünglich in der Flüssigkeit freie Säure vorhanden war, und dem anderen Falle, wo auch nach dem Zusatz der Fällungsmittel — Ammoniumbisulfit und Ammoniumrhodanid — noch freie Säure in der Lösung verblieb.

Ist Salzsäure vorhanden, so wird beim Zusatz des Bisulfits, wie sich aus dem folgenden ergiebt, eine bestimmte Säuremenge in Ammonchlorid übergeführt, so dafs man also die nach der Fällung des Cuprosulfocyanids noch vorhandene freie Säure durch vermehrten Zusatz von Ammoniumbisulfit beliebig vermindern kann.

Es wurden Versuche ausgeführt, bei denen das Kupfer aus Lösungen von verschiedenem Salzsäuregehalt ausgefällt und als Cuprosulfocyanid gewogen wurde, während gleichzeitig auch das im Filtrat vorhandene Kupfer bestimmt wurde; die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

In neutralen oder schwach sauren Lösungen fällt das Kupferrhodanür sehr feinpulverig aus; es zeigt dann oft Neigung, durchs

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Z. anorg. Chem.* 26, 230.

Filter zu gehen, wenn im Waschwasser keine Salze mehr vorhanden sind. Man kann dies verhüten, wenn man den Niederschlag mit einer Salzlösung auswäscht. Hierzu wurde eine $^1/_{10}$-Normal-Ammonrhodanidlösung gewählt, in der das Cuprosulfocyanid noch weniger löslich ist als in reinem Wasser.

Für die ersten sieben Bestimmungen verwendete ich je 50 ccm einer ca. $^1/_5$-Normal-Kupfersulfatlösung, deren Gehalt elektrolytisch festgestellt war; für die letzten vier Bestimmungen wurden die gleichen Mengen einer ca. $^1/_{20}$-Normal-Kupfersulfatlösung benutzt. Zu diesen Lösungen setzte ich zuerst die erforderlichen Mengen konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.17—1.18) und dann nach dem Verdünnen Ammonbisulfit und Ammonrhodanid (in dieser Reihenfolge); das letztere kam in Form einer $^1/_{10}$-Normallösung von bekanntem Gehalt zur Anwendung. Die Ammonbisulfitlösung hatte ich durch Absättigen von wässerigem Ammoniak mit schwefliger Säure dargestellt.

Nach der Fällung blieb das Gemisch 48 Stunden oder mehr bis zur Filtration stehen; das Endvolumen betrug in allen Fällen 200 ccm.

(S. Tabelle I, S. 124.)

Der Niederschlag wurde auf Asbest im Filtertiegel gesammelt, sorgfältig mit einer $^1/_{10}$-Normal-Ammonrhodanidlösung und dann mit Alkohol ausgewaschen, um jeden Überschufs von Ammonrhodanid zu entfernen, schliefslich wurde er bei 105° getrocknet und gewogen. Es ist hierbei zu bemerken, dafs während der vorliegenden Untersuchung keine deutlichen Anzeichen für eine Gewichtsvermehrung des Cuprosulfocyanids bei dauerndem Erhitzen auf 110° wahrgenommen werden konnten, von denen in der früheren Mitteilung die Rede war.

Für die Prüfung auf Kupfer wurde das Filtrat mit Salpetersäure bis auf ein ganz geringes Volumen eingedampft, sodann wurden Schwefelsäure und andere störende Körper durch Erhitzen im Platintiegel über der Flamme entfernt. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Salpetersäure und dem Filtrieren erfolgte die Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse.

Da die so erhaltenen Resultate bei den geringen vorhandenen Kupfermengen nicht hinreichend genau waren, so wurde das Kupfer auch nach der folgenden kolorimetrischen Methode bestimmt.

Das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer wurde in Salpeter-

Tabelle I.

Gesamtvolumen 200 ccm.

Nummer	Angew. Cu in g	Angew. HCl (spez. Gew. 1.17—1.18) in ccm	HNH_4SO_3 (ges. Lösung) in ccm	$^1/_{10}$-Norm. NH_4CNS in ccm	Gefund. CuSCN in g	Gef. Cu (aus CuSCN ber.) in g	Fehler in g	Cu im Filtrat und den Waschwässern mit NH_4CNS		Cu in den Alkohol-waschflüssigkeiten		Gef. Gesamtkupfer in g
								gravi-metrisch in g	kolori-metrisch in g	gravi-metrisch in g	kolori-metrisch in g	
1	0.3163	—	5	60	0.6085	0.3180	+0.0017	—	—	—	—	0.3180
2	0.3163	2	5	60	0.6076	0.3176	+0 0013	0.0001	0.00005	0.0001	—	0.3177
3	0.3163	4	5	60	0.6083	0.3179	+0.0016	0.0000	0.00006	0.0001	—	0.3181
4	0.3163	6	5	60	0.6072	0.3173	+0.0010	0.0001	0.00015	0.0001	0.00004	0.3175
5	0 3163	8	5	60	0.6081	0.3178	+0.0015	0.0002	—	0.0000	0.00007	0.3181
6	0.3163	8	5	60	0.6078	0.3177	+0.0014	0.0003	0.0005	0.0000	0.00009	0.3183
7	0.3168	12	5	60	0.6069	0.3172	+0.0009	0.0004	0.0004	0.0002	0.00002	0.3176
8	0.0798	12	5	120	0.1521	0.0795	+0.0002	0 0002	0.00018	—	0.00008	0.0798
9	0.0793	25	5	120	0.1512	0.0790	−0.0003	0.0008	0.00054	—	0.00004	0.0796
									Cu im Filtrat kolor. in g	Cu in den NH_4SCN Wasch-wässern kolor. in g	Cu in den Alkohol Wasch-wässern kolor. in g	
10	0.0793	12	2	120	0.1518	0.0793	0.0000		0.00063	0.00008	0.00005	0.0801
11	0.0793	25	2	120	0.1495	0.0781	−0.0012		0.00135	0.00007	0.00008	0.0798

säure gelöst und die in einem kleinen Glase von ca. 15 ccm Inhalt enthaltene Lösung mit Ammoniak neutralisiert und sodann mit Essigsäure schwach angesäuert. Das Glas stand auf weifsem Untergrunde. Zu dieser Lösung setzte ich tropfenweise eine verdünnte Lösung von Kaliumferrocyanid, bis keine Verstärkung der auftretenden Braunfärbung mehr stattfand. Neben dieses erste Gefäfs wurde ein zweites, mit der gleichen Menge Kaliumferrocyanid beschicktes Glas aufgestellt, und nachdem in beiden Gefäfsen eine gleiche Verdünnung hergestellt war, liefs ich das letztere tropfenweise aus einer in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten Pipette eine verdünnte Kupfersulfatlösung (enthaltend 0.00025 g Cu im ccm) einfliefsen, bis dieselbe Braunfärbung wie im ersten Glas vorhanden war. Diese Methode ist bei Kupfermengen unter 0.0001 g bis auf 0.00002 g genau. Je gröfser aber die zu bestimmenden Kupferquantitäten werden, um so unzuverlässiger wird die Methode. — Die nach der gravimetrischen und der kolorimetrischen Methode erhaltenen Werte sind in der Tabelle neben einander gestellt.

In fast allen Fällen wurde auch in den Alkoholwaschflüssigkeiten eine geringe Menge von Kupfer gefunden, deren Auftreten darauf zurückzuführen ist, dafs Spuren des Niederschlages mit dem Alkohol durch das Filter liefen. Es war schwierig, den auf diese Weise entstehenden Verlust gänzlich zu vermeiden; doch war die durchgelaufene Substanzmenge nur in wenigen Fällen so beträchtlich, dafs das Filtrat deutlich getrübt erschien. Wäre Wasser an Stelle von Alkohol zum vollständigen Auswaschen des Ammonrhodanids verwendet worden, so würden wahrscheinlich die Verluste im ganzen beträchtlicher gewesen sein.

Die bei der Wägung des Cuprorhodanids erhaltenen Werte sind durchweg beträchtlich zu hoch mit Ausnahme der Fälle, wo gröfsere Mengen von Säure verwendet wurden. Vergleicht man mit diesen Zahlen die Werte der letzten Kolumne, die die Gesamtmenge des gefundenen Kupfers angeben,[1] so ergiebt sich, dafs durchweg positive Fehler vorhanden sind. Dies scheint auf die Methode des Auswaschens zurückzuführen zu sein, bei welcher offenbar nicht alle löslichen Verunreinigungen entfernt werden, denn in einigen Fällen, wo die sonst in der gleichen Weise erhaltenen Niederschläge nur mit Wasser ausgewaschen wurden, stimmten die Resultate gut mit

[1] Diese Werte wurden so erhalten, dafs zu den Zahlen der Kolumne 6 die in den Filtraten und Waschflüssigkeiten gefundenen Kupfermengen hinzuaddiert wurden.

der Theorie überein. Trotzdem ist die Anwendung des geschilderten Waschverfahrens in diesem Falle gerechtfertigt, weil dadurch mechanischen Verlusten nach Möglichkeit vorgebeugt wird; und die Genauigkeit bei der Bestimmung des ausgefällten Kupfers ist in dem vorliegenden Falle weniger notwendig als eine genaue Feststellung der in der Lösung verbleibenden Kupfermengen.

Bei den ersten sieben Bestimmungen wurden die Mengen des Ammoniumbisulfits und des Ammoniumrhodanids konstant gehalten und der Salzsäurezusatz allmählich vergröfsert. Die Wirkung erkennt man an den im Filtrat vorhandenen Kupfermengen, die bis zu 0.0005 g ziemlich regelmäfsig anwachsen.

Ein Teil der Salzsäure reagiert jedoch, wie bereits bemerkt, mit dem Ammonbisulfit unter Bildung von Ammonchlorid, wobei schweflige Säure frei wird; eine analoge Reaktion findet wahrscheinlich mit dem Ammonrhodanid statt. Da nun die Chlorwasserstoffsäure wesentlich mehr Cuprorhodanid zu lösen vermag als die äquivalente Menge Ammonchlorid, so ist das Resultat in beiden Fällen, dafs die in der Lösung verbleibende Menge Kupfer vermindert wird, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, dafs die freie schweflige Säure oder die Rhodanwasserstoffsäure mehr Kupfer löst als die äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure. Dafs thatsächlich der Betrag des gelösten Kupfers bei Vermehrung der zugesetzten Bisulfit- oder Rhodanidmenge abnimmt, ist hinreichend nachgewiesen.

Die Beziehung zwischen dem Bisulfit und der Salzsäure ergiebt sich bei einem Vergleich der Kupfermengen, die bei den letzten vier Versuchen im Filtrat gefunden wurden. No. 8 und 9 wurden im allgemeinen unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wie No. 10 und 11; nur wurden bei den ersteren je 5 ccm der Bisulfitlösung, bei den letzteren je 2 ccm verwendet; mit abnehmender Menge der letzteren werden die Verluste deutlich gröfser.

Eine Vermehrung des Ammonrhodanidzusatzes bei konstantem Gehalt der Flüssigkeit an Bisulfit und Chlorwasserstoffsäure hat einen ähnlichen Effekt. Bei den ersten sieben Versuchen der Tabelle betrug die theoretisch erforderliche Rhodanammonmenge etwa 50 ccm einer $^1/_{10}$-Normallösung; es waren also 10 ccm derselben oder 0.076 g Rhodanammon im Überschufs vorhanden. Bei den Versuchen 8 und 9 waren theoretisch 13 ccm der Lösung erforderlich und der Überschufs betrug demnach 107 ccm oder 0.815 g. Wenn man die grofsen Beträge an freier Säure berücksichtigt, so erkennt man,

dafs die Verluste viel geringer waren, als in den zuerst angeführten Fällen.

Da bei der Reaktion zwischen Bisulfit und Salzsäure ein gasförmiges Produkt, die schweflige Säure, entsteht, so war zu erwarten, dafs Gleichgewicht erst eintreten würde, wenn einer der reagierenden Körper nahezu verbraucht wäre. Wenn dies zutrifft, so kann als Mafs für diejenige Salzsäuremenge, die durch eine bestimmte Quantität Ammoniumbisulfit in Ammoniumchlorid verwandelt werden kann, das Gewicht des in dem ersteren vorhandenen Ammoniaks dienen. Es ergab sich nun für die bei den obigen Versuchen verwendete Ammoniumbisulfitlösung hierfür der Wert 0.1757 g pro ccm. Hieraus geht hervor, dafs beim Vermischen gleicher Volumina der Bisulfitlösung und einer Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.18 annähernd $^9/_{10}$ der Säure in Ammonchlorid umgewandelt würden. Es ist jedoch nicht erforderlich anzunehmen, dafs diese Reaktion unter den in der Tabelle angegebenen Versuchsbedingungen vollständig verläuft. Falls — bei gegebener Salzsäuremenge — die Reaktion weiter fortschreitet, wenn die Bisulfitmenge vermehrt wird, so finden die angeführten Resultate eine hinreichende Erklärung.

Die Grenze der Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und Rhodanammon ist zunächst unbestimmt; ein vermehrter Zusatz des letzteren mufs aber — wie beim Bisulfit — einen gröfseren Teil der vorhandenen Säure neutralisieren, so dafs eine vollständigere Fällung des Kupfers erfolgt. Sehr wahrscheinlich trägt hierzu auch die durch den Überschufs von Ammonrhodanid in der sauren Lösung herbeigeführte Verminderung der Löslichkeit[1] des Cuprorhodanids bei.

Aus den angeführten Resultaten geht deutlich hervor, dafs das Kupfer sogar in stark sauren Lösungen fast vollständig ausgefällt werden kann, wenn man nur die Mengen von Ammonrhodanid und Ammonbisulfit hinreichend grofs wählt. Soweit aus einer beschränkten Anzahl von Bestimmungen in schwefelsaurer Lösung geschlossen werden konnte, gilt dieses auch für die Gegenwart von Schwefelsäure. Cuprosulfocyanid ist jedoch in Lösungen von Ammonsalzen etwas löslich und dieser Umstand kann von Bedeutung werden, wenn sehr grofse Säuremengen vorhanden sind.

Die Löslichkeit des Cuprorhodanids in verschiedenen Lösungen ergiebt sich aus der folgenden Tabelle, deren Zahlen jedoch nur

---

[1] Vergl. Tabelle II.

Näherungswerte sind. Die Ausführung dieser Versuche geschah in der Weise, dafs abgewogene Mengen des in der üblichen Weise gefällten, ausgewaschenen und bei 105° getrockneten Cuprosulfocyanids zusammen mit den zu prüfenden Lösungen 40—50 Stunden lang stehen blieben; sodann wurde die Flüssigkeit durch Asbest sorgfältig abfiltriert und das darin enthaltene Kupfer entweder elektrolytisch oder — bei geringen Mengen — kolorimetrisch bestimmt.

Tabelle II.

Volumen der Flüssigkeit 200 ccm.

Angew. $Cu_2S_2(CN)_2$ in g	HCl vom spez. Gew. 1.18 in ccm	NH_4CNS in g	Im Filtrat vorhandenes Cu in g
0.3		—	0.00035
0.3		—	0.00040
0.3		10.0	0.0050
0.25		1.52 $\left(\frac{n}{10}\right)$	0.00018
0.3		0.76 $\left(\frac{n}{20}\right)$	0.00007
0.3		0.19 $\left(\frac{n}{80}\right)$	0.00004
0.3	2	—	0.0019
0.3	2	2.5	0.0013
0.3	2	1.77[1]	0.0009
0.3	2	0.19	0.0006
	NH_4Cl g		
0.3	10	—	0.0031
0.3	10	0.19	0.00013
0.3	1 $\left(\frac{n}{10}\right)$[2]		0.00045
0.3	1	0.19	0.00005

Die Löslichkeit ist am geringsten in verdünnten Lösungen von Ammoniumrhodanid; durch Gegenwart geringer Mengen dieses Salzes wird auch die Löslichkeit des Cuprorhodanids in Salzsäure und in Ammonchloridlösungen herabgesetzt. In $^1/_{10}$-Normal-Ammonium-

[1] Äquivalent der vorhandenen Salzsäure.

[2] Angenähert.

chlorid löst sich mehr von dem Kupfersalz als in einer Ammonrhodanidlösung gleicher Stärke; umgekehrt ist das Verhältnis aber bei konzentrierteren Lösungen.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermafsen zusammenfassen.

In Gegenwart freier Salzsäure[1] ist die Fällung von Cuprorhodanid durch einen geringen Überschufs von Ammonrhodanid unvollständig; die Verluste sind jedoch nicht erheblich, solange die Menge der konzentrierten Säure noch nicht 0.5 % des Gesamtvolumens überschreitet. Eine praktisch vollständige Ausfällung des Cuprorhodanids auch bei Gegenwart von mehr Säure kann — wenigstens nach mehrstündigem Stehen — erzielt werden durch einen beträchtlichen Überschufs an Rhodanammon. Die Anwendung eines solchen Überschusses ist nicht nur bei Säuregegenwart, sondern auch dann ratsam, wenn viele Ammonsalze in der Lösung vorhanden sind, die ja zur Auflösung des Niederschlages neigen.[2]

Die Wirkung eines vermehrten Zusatzes von Ammonbisulfit in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure ist — abgesehen von der Entwickelung schwefliger Säure — dieselbe, wie die einer teilweisen Neutralisation durch Ammoniak; es wird nämlich aus der Säure Ammonchlorid gebildet. Wenn nicht die nach dem Bisulfitzusatz noch verbleibende freie Säure noch zu beträchtlich ist, so beeinträchtigt das entstandene Ammonchlorid die Vollständigkeit der Fällung nicht. Man kann indessen auch neben dem Bisulfit zur Neutralisation des Säureüberschusses Ammoniak verwenden, und dies ist sogar ratsam, wenn man mit schwefliger Säure arbeitet. — Wenn schliefslich die Menge der vorhandenen Säure sehr grofs ist, so ist es zweckmäfsiger, den gröfseren Teil derselben vor der Fällung des Kupfers zu entfernen.

Herrn Professor F. A. Gooch spreche ich für seine Ratschläge bei dieser Untersuchung auch hier meinen Dank aus.

[1] Unter „freie Salzsäure" ist hier diejenige Säuremenge zu verstehen, die im freien Zustande nach der Einwirkung des Bisulfits verbleibt.

[2] Vergl. die letzten vier Bestimmungen der Tabelle II.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1901.

Über die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in Wasser.

Von

P. Ferchland.

Trotz der grofsen praktischen Bedeutung, die dem Kaliumhydroxyd in der reinen sowohl wie in der angewandten Chemie zukommt, sind über einige seiner physikalischen Konstanten in der Litteratur die verkehrtesten Angaben enthalten. Nach Lowitz[1] erfordert ein Teil Ätzkali zur Lösung ein halb Teil Wasser; diese Zahl ist von den meisten Lehr- und Handbüchern, so von Graham-Otto-Michaelis, Gmelin-Kraut, Watt's Dictionary of Chemistry acceptiert worden. Bineau[2] sagt, ein Teil Wasser löse $^2/_3$ Teile Ätznatron und 1 Teil Ätzkali, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, bei 18°. Das Lehrbuch von Roscoe-Schorlemmer[3] giebt unter Berufung auf Bineau das Verhältnis 1 Teil Wasser zu 2.13 Teilen Ätzkali an, während das Handbuch von Dammer dieselbe Quelle für das Verhältnis 0.45 : 1 in Anspruch nimmt. Alle diese Zahlen sind, wie ich zeigen werde, falsch und weichen von den richtigen zum Teil um mehr als 100 °/₀ ab.

Ähnliche Unklarheiten bestehen für die spezifischen Gewichte konzentrierter Kalilaugen. Die älteste Tabelle ist die von Dalton;[4] sie reicht bis zu der Konzentration 51.2 % Kali = 61.1 % Hydroxyd und bis zum spezifischen Gewicht 1.68 bei 15°. Tünnermann's[5] Versuche kommen hier nicht in Betracht, da sie blofs bis zum spezifischen Gewicht 1.33 gehen. Schiff[6] berechnete aus Dalton's

---

[1] Crell's *Chem. Ann.* **1796**, I, 306.

[2] *Compt. rend.* **41** (1855), 510.

[3] II, 1879, S. 53.

[4] Syst. II, S. 293; u. a. citiert in Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. III, 1884, S. 77.

[5] Citiert in Gmelin's Handb. d. Chem. II, 1853, S. 13.

[6] *Ann. Chem. Pharm.* **107** (1858), 300.

Zahlen eine bis zum Prozentgehalt 70 und bis zum spezifischen Gewicht 1.790 reichende Tabelle, die von GERLACH[1] durch Inter- und Extrapolation dermafsen erweitert wurde, dafs danach eine Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1.81 bei einem Gehalt von 60 % Kali, also 71.5 % Hydroxyd möglich sein müfste. In dieser Form sind die Zahlen von DALTON und TÜNNERMANN in die wissenschaftliche Litteratur, so auch in die bekannte Tabellensammlung von LANDOLT-BÖRNSTEIN übergegangen, während in der Technik eine von LUNGE in Grade Beaumé umgerechnete und beim spezifischen Gewicht 1.57 abgebrochene Tabelle in Gebrauch ist. Neuerdings hat PICKERING[2] sehr sorgfältige Bestimmungen der Dichten von Kalium- und Natriumhydroxydlösungen vorgenommen, deren Resultate begreiflicherweise von den berechneten Zahlen SCHIFF's und GERLACH's nicht unwesentlich abweichen. Er ging von einer „bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigten“ Lösung aus, die mit gewogenen Mengen Wasser verdünnt wurde, und die konzentrierteste Lösung, die er untersuchte, hatte bei 15° und einem Gehalt von 51.4170 % die Dichte 1.531250 bezw. 1.531211. Aus den direkt gefundenen Zahlen berechnete PICKERING eine nach ganzen Prozentzahlen fortschreitende Tabelle, die im Chem. Centrbl. **1894**, I, 853. 854 sowie in DAMMER's Handbuch wiedergegeben ist. Man mufs festhalten, dafs das letzte Glied dieser Tabelle, die Dichte der 52 %igen Lösung, extrapoliert ist.

Eine Löslichkeitsbestimmung hat auch PICKERING nicht gemacht, so dafs diese Lücke noch auszufüllen blieb, wenn der Umfang der älteren Tabellen auf das richtige Mafs reduziert werden sollte; gegebenenfalls hätte sich hieran die experimentelle Prüfung der durch Extrapolation berechneten Dichten anschliefsen müssen.

Von vornherein war mir klar, dafs die maximale Konzentration unterhalb 61 % liegen müsse, und dafs sie von 50 % nicht sehr weit entfernt sein könne. Die obere Grenze ist nämlich bedingt durch die Existenz des Hydrates KOH, $2H_2O$, das schon LOWITZ[3] bekannt war und das aus ca. 40° warmen Lösungen vom spezifischen Gewicht 1.54—1.55 beim Abkühlen auf 15° in grofser Menge ausfällt; es bedarf keines Beweises, dafs die zurückbleibende Mutterlauge mehr als zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül Ätzkali ent-

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* 8 (1869), 280.
[2] *Philos. Mag.* [5] **37** (1894), 359—375.
[3] l. c.

halten mufs. Sodann weifs jeder Techniker, dafs die Kalilauge der Grofsindustrie, der man das spezifische Gewicht 1.53 giebt, im Winter auf dem Transport zum grofsen Teil kristallisiert, und dafs dies schon bei Zimmertemperatur eintritt, wenn man sie nur einige Prozente stärker macht.

Zur Darstellung reiner Kalilauge geht man gewöhnlich von organischen Kaliumsalzen aus, die durch Glühen in Kaliumkarbonat verwandelt werden, das man durch Kochen mit gelöschtem Kalk kaustiziert. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen sind aber nur bei grofser Verdünnung kohlensäurefrei, und ihre Klärung und Einengung erfordert zu viel Zeit, um die Wiederaufnahme von Kohlensäure auszuschliefsen. PICKERING wusch Ätzkali mit Wasser, um das anhaftende Karbonat zu entfernen, kristallisierte aus Alkohol und filtrierte die Lösung durch Glaswolle. Er sagt selbst, dafs die Lösungen nicht ganz frei von Karbonat zu erhalten waren. Ich habe es vorgezogen, elektrolytisch erzeugtes Kaliumamalgam durch einen Strom in umgekehrter Richtung zu zersetzen. Man gewinnt so eine reine Kalilauge, deren Stärke nur von der Wasser- und von der Elektrizitätsmenge[1] abhängt, die man angewendet hat. Wenn man die Zersetzung in einer enghalsigen Flasche vornimmt, mit einem Stopfen, der nur eine kapillare Öffnung für den entweichenden Wasserstoff enthält, so läfst sich der Zutritt von Kohlensäure mit Leichtigkeit ausschliefsen und alles Filtrieren und langwierige Eindampfen kommt in Wegfall.

Die erhaltene 50 %ige Lösung wurde im bedeckten silbernen Tiegel bis zum Siedepunkt 150° eingedampft, der Tiegel durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und die Lösung in verschlossenen Kölbchen in den Thermostaten gebracht, wo sich das oben erwähnte Hydrat in grofsen, die Gefäfse zur Hälfte erfüllenden Kristallen abschied. Zum Zwecke der Analyse wurden gewogene Mengen der Mutterlauge in Chlorkalium übergeführt. Das spezifische Gewicht der Mutterlauge wurde pyknometrisch gemessen. Es wurde gefunden:

Temperatur	Mutterlauge	Chlorkalium	Konz. an Kaliumhydroxyd
15.8°	0.5420 g	0.3726 g	51.76 %
15.0°	0.5398 g	0.3708 g	51.72 %

Das Pyknometer fafste 9.3605 g Mutterlauge und 6.0907 g Wasser, beides bei 15° gemessen.

[1] 1 Amp.-Stunde erzeugt 2.09 g Kaliumhydroxyd.

Es folgt hieraus für die bei 15° gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd die Dichte 1.5355 (Wasser von 4° = 1) und die Konzentration 51.7 °/₀ 100 Teile Kaliumhydroxyd erfordern bei 15° zur Lösung 93.4 Teile Wasser, und 100 Teile Wasser lösen 107 Teile Kaliumhydroxyd. Aus PICKERING's Daten berechne ich für die Dichte 1.5355 die Konzentration 51.76 °/₀, eine Übereinstimmung, die sehr befriedigend ist, wenn man berücksichtigt, dafs die Konzentration einer starken Kalilauge genauer als bis auf 0.05 °/₀ kaum angegeben werden kann. Alle gröfseren spezifischen Gewichte und alle höheren Konzentrationen sind aus den Tabellen zu streichen.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1901.

Über Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle.

Von

R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch.

Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Metallchloriden kennt man bis jetzt von den Alkalimetallen, vom Ammonium und von Magnesium. Filhol,[1] der Entdecker dieser Salze, stellte das Kalium-, Ammonium- und Magnesiumsalz, H. L. Wells und H. L. Wheeler[2] stellten das Rubidium-,[3] Cäsium-, Natrium- und Lithiumsalz dar.

Filhol beobachtete die Salze, als er auf Jodate starke Salzsäure einwirken liefs:

$$JO_3K + 6\,HCl = JCl_3.KCl + 3\,H_2O + Cl_2.$$

Auf diese Weise stellte er auch das Magnesiumsalz dar, aber die Methode versagte beim Calcium-, Zink-, Quecksilber- und Silberjodat.

Filhol konstatierte dann noch, dafs sich das Kalium- und Ammoniumsalz auch direkt aus den Komponenten bilden: Man leitet in die konzentrierte wässerige Lösung des betreffenden Jodids oder in die mit Jod versetzte Lösung des Chlorids Chlor bis zur Sättigung ein. Diesen Weg schlugen auch Wells und Wheeler ein.

Die Zusammensetzung der Körper entspricht der Formel:

$$JCl_3 . R^ICl.$$

[1] *Journ. Pharm.* **25** (1839), 431 und 506.

[2] *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 255.

[3] Das Rubidiumsalz wurde auch von H. Erdmann (*Arch. Pharm.* **232** [1894], 30) gelegentlich der Untersuchung einiger Rubidiumverbindungen erhalten.

Das Natrium- und Lithiumsalz enthalten noch Krystallwasser, dem Magnesiumsalz legt FILHOL die Formel $2JCl_3 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$[1] bei.

Wir suchten besonders die Frage zu behandeln, ob andere, als die genannten Chloride in der That nicht die Fähigkeit besitzen, sich mit Jodtrichlorid zu verbinden. Es zeigte sich bei dieser Untersuchung, daſs auſser den Chloriden der Erdalkalimetalle (Beryllium, Calcium und Strontium) auch Chloride zweiwertiger Schwermetalle (Zink, Nickel, Kobalt und Mangan) dazu im stande sind. Dagegen konnten Verbindungen des Jodtrichlorids mit Chloriden dreiwertiger Metalle (Aluminium, Eisen, Chrom, Wismut) nicht beobachtet werden.

Die Zusammensetzung der Doppelsalze entspricht in Beziehung auf das molekulare Verhältnis zwischen den Komponenten der von FILHOL für das Magnesiumsalz aufgestellten Formel:

$$2JCl_3.R^{II}Cl_2.8H_2O.$$

Zur Darstellung der Salze setzt man zu der gesättigten wässerigen Lösung des betreffenden Chlorids Jod (und zwar um etwa die Hälfte mehr, als die obige Formel verlangt) und leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Chlor ein, bis alles Jod in Lösung gegangen ist. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit; kühlt man sodann unter weiterem Einleiten von Chlor ab, so scheidet sich das betreffende Doppelsalz aus.

Da sich ein Teil des Jodtrichlorids in Jodsäure und Chlorwasserstoff zersetzt:

$$2JCl_3 + 3H_2O = 5HCl + JO_3H + JCl,$$

so führt dieses Verfahren bei denjenigen Metallen, deren Jodate schwer löslich sind, z. B. beim Calciumjodat, nicht zum Ziele, man erhält Jodat und das Jodtrichloriddoppelsalz nur in sehr untergeordneter Menge und vermischt mit Jodat.[2] In diesen Fällen muſs zur Zerstörung der Jodsäure Salzsäure hinzugefügt werden, welche Säure WELLS und WHEELER bei der Darstellung des Cäsiumsalzes aus demselben Grunde mit Erfolg angewandt haben. Fügt

---

[1] Es sei hier im voraus bemerkt, daſs wir bei diesem Körper einen anderen Wassergehalt (8 Mol.) fanden.

[2] Durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte, mit Jod versetzte Lösung von Baryum- oder Calciumchlorid läſst sich bekanntlich leicht Jodat darstellen. GROSOURDY (*J. chim. méd.* 9, 248; GRAHAM-OTTO, Lehrb. anorg. Chem., 5. Aufl., I, 472).

man aber bei den in Salzsäure schwer löslichen Chloriden zuviel von dieser Säure hinzu, so findet leicht eine Ausscheidung des betreffenden Chlorids statt, wie beim Calcium- und Strontiumchlorid; die Menge der zugesetzten Salzsäure mufs daher eine ganz bestimmte sein.[1] An der Schwerlöslichkeit des Chlorids in Salzsäure scheiterten auch die Versuche, das Baryum- und Cadmiumsalz darzustellen; ohne Zusatz von Salzsäure oder bei Gegenwart von wenig Salzäure schied sich Jodat, bei Zusatz von mehr Salzsäure Chlorid aus.

Die Salze werden durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Doppelsalze zeigen gutes Krystallisationsvermögen. Sie sind aber wenig beständig; die meisten zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator im Laufe eines Tages vollständig: Jodtrichlorid und Wasser verflüchtigen sich und es hinterbleibt das betreffende Metallchlorid. In einer Atmosphäre von Jodtrichlorid, wie sie in einem zum Trocknen der Salze benutzten Exsikkator bald entsteht, sind die Körper etwas weniger zersetzlich. An der Luft werden alle feucht und zerfliefsen; bei einigen bildet sich dabei allmählich Jodat. Beim Erhitzen verflüchtigen sich Jodtrichlorid und Wasser. Schüttelt man die Salze mit Tetrachlorkohlenstoff, so entzieht ihnen dieser das Jodtrichlorid. Kalilauge wirkt auf die Salze wie auf Jodtrichlorid ein, es bildet sich Jodat unter Ausscheidung von Jod:

$$5JCl_3 + 18KOH = 3JO_3K + 15KCl + J_2 + 9H_2O.$$

Was die Konstitution dieser sehr halogenreichen Körper betrifft, so könnte man dieselben, entsprechend der Auffassung der Alkalisalze als Pentahalogenide, als Polyhalogenverbindungen der betreffenden Metalle ansehen, z. B. das Kobaltsalz als

$$CoCl_8J_2.8H_2O,$$

in welchem Falle das Kobalt zehnwertig wäre. Dieser an sich unwahrscheinlichen Annahme einer so hohen Wertigkeit einiger Elemente scheint uns im Hinblick auf das beschriebene Verhalten der Körper, besonders gegen Tetrachlorkohlenstoff, wobei ihnen Jodtrichlorid entzogen wird, diejenige vorgezogen werden zu müssen, nach welcher sie Doppelsalze des Jodtrichlorids mit den betreffenden Chloriden

[1] Die Einzelheiten der Darstellung s. unten bei den betreffenden Salzen.

vorstellen.[1] So reihen sie sich an die entsprechenden Verbindungen anderer dreiwertiger Elemente an und erscheinen, wie z. B. die Chloraurate oder Fluorborate als Salze einer Säure JCl_4H, das heifst, es sind Chlorjodite. Vom dreiwertigen Jod sind somit die Chlorderivate beständiger, als die Sauerstoffderivate. Auch die Chloride der in Beziehung auf ihre Stellung im periodischen System und in anderer Hinsicht mit Jod vergleichbaren Elemente Antimon und Tellur liefern eine Reihe von Doppelsalzen mit Metallchloriden, z. B. $SbCl_3.RbCl$; $TeCl_4.2KCl$.

Es sei hinzugefügt, dafs WELLS und WHEELER[2] bei ihren Untersuchungen über die Alkalitrihalogenide gleichfalls zu dem Schlufs gelangen, dafs es sich bei diesen, z. B. bei KCl.ClJ, um Doppelsalze, bei genannter Verbindung also um ein Kaliumchlorhypojodit handle.

Auch G. ODDO[3] fand bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Jodtrichlorid in Phosphoroxychlorid eine Analogie desselben mit Goldchlorid und Eisenchlorid, und auch er stellt die Doppelsalze, die diese Chloride bilden, in Parallele mit denen des Jodtrichlorids.

Endlich sei noch erwähnt, dafs aufser dem Baryum- und Cadmiumchlorid noch einige andere Chloride unter den oben beschriebenen Bedingungen sich nicht mit Jodtrichlorid zu verbinden scheinen. Es sind dies: Kupferchlorid, Quecksilberchlorid und Bleichlorid. Bei letzterem liegt der Grund wohl an dessen Schwerlöslichkeit in Wasser und Salzsäure, ähnlich, wie bei dem Baryumchlorid; bei dem Kupferchlorid kann dies nicht die Ursache sein, auch Quecksilberchlorid löst sich ziemlich leicht in Salzsäure.

Im folgenden sind die einzelnen Doppelsalze beschrieben.

1. Jodtrichlorid-Kobaltchlorür, $2JCl_3.CoCl_2.8H_2O$.

Man fügt zu einer gesättigten Lösung von 10 g $CoCl_2.6H_2O$ in Wasser 15 g Jod und leitet bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ein, bis alles Jod gelöst ist. Sollte sich hierbei bereits das Doppelsalz oder Kobaltchlorür ausgeschieden haben, so mufs man erwärmen, bis alles wieder gelöst ist. Beim Erkalten, wobei fortwährend Chlor

[1] Entsprechend dieser Anschauung haben wir auch die Körper im obigen Doppelsalze genannt.

[2] *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 85 u. 442.

[3] *Chem. Centrbl.* **1901**, II, 905; *Gazz. chim. ital.* **31**, II, 151.

eingeleitet werden mufs, scheidet sich dann das Doppelsalz aus; seine Menge kann durch Abkühlen der Lösung mit Eis vermehrt werden.

Das Jodtrichlorid-Kobaltchlorür bildet hygroskopische, dunkelorangerote Nadeln. Bei seiner Zersetzung in trockener Luft hinterbleibt Kobaltchlorür. Schüttelt man das Salz mit Tetrachlorkohlenstoff, so zerfällt es: Jodtrichlorid löst sich, während Kobaltchlorür ungelöst bleibt.

Analyse.

Zur Bestimmung von Chlor und Jod wurde das Salz (und ebenso die folgenden), um einen Verlust an Halogen zu vermeiden, direkt in wässeriger schwefliger Säure in mäfsigem Überschufs gelöst, und die Halogenwasserstoffsäuren nach Zusatz von reichlich Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Der Gehalt des Niederschlages an Jodsilber wurde auf bekannte Weise durch Überleiten von Chlor bestimmt.

Das Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch abgeschieden.

I. 0.5505 g Salz lieferten 0.0436 g Co = 7.9 % Co.
0.4387 g Salz lieferten 0.9512 g Halogensilber, wovon 0.9090 g 0.8046 g AgCl ergaben = 34.5 % J,
= 37.8 % Cl.

II. 0.6668 g Salz lieferten 0.0514 g Co = 7.7 % Co.
0.5766 g Salz lieferten 1.2608 g Halogensilber, wovon 0.9219 g 0.8156 g AgCl ergaben = 34.9 % J,
= 38.0 % Cl.

III. 0.7055 g Salz lieferten 0.0558 g Co = 7.9 % Co.

Berechnet für $2\,JCl_3.CoCl_2.8\,H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Co	7.98 %	7.9	7.7	7.9
Cl	38.29 „	37.8	38.0	—
J	34.27 „	34.5	34.9	—
H_2O	14.46 „	—	—	—
	100.00 %			

2. Jodtrichlorid-Nickelchlorür, $2\,JCl_3.NiCl_2.8\,H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man genau, wie bei der Kobaltverbindung (10 g $NiCl_2.6\,H_2O$ und 15 g Jod).

Es bildet zeisiggrüne, feine Nadeln und verhält sich gegen Tetrachlorkohlenstoff wie das Kobaltsalz.

Analyse.

Das Nickel wurde elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen.

Zur Bestimmung des Wassers wurde das Salz in einem Rohre, welches mit einer Kupfer- und Silberspirale beschickt war, mit Bleioxyd erhitzt, und das Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen.

I. 0.5759 g Salz lieferten 0.0461 g Ni = 8.0 % Ni.
0.4004 g Salz lieferten 0.8762 g Halogensilber, wovon 0.7851 g
0.6942 g AgCl ergaben = 35.2 % J,
= 38.0 % Cl.

II. 0.7000 g Salz lieferten 0.0560 g Ni = 8.0 % Ni.
0.7727 g Salz lieferten 0.1653 g H_2O = 21.4 % H_2O.

III. 0.5797 g Salz lieferten 0.0435 g Ni = 7.5 % Ni.

Berechnet für $2JCl_3.NiCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Ni	7.90 %	8.0	8.0	7.5
Cl	38.32 „	38.0	—	—
J	34.31 „	35.2	—	—
H_2O	19.47 „	—	21.4	—
	100.00 %			

3. Jodtrichlorid-Manganchlorür, $2JCl_3.MnCl_2.8H_2O$.

Man erhält dieses Salz auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, indem man 12 g $MnCl_2.4H_2O$, 10 g Wasser und 22 g Jod anwendet.

Das Salz stellt orangerote, feine Nadeln dar und ist das beständigste unter den Schwermetalldoppelsalzen.

Analyse.

Das Mangan wurde aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung des Salzes mit Soda heifs gefällt und als Mn_3O_4 zur Wägung gebracht.

I. 1.0494 g Salz lieferten 0.1080 g Mn_3O_4 = 7.4 % Mn.
0.6597 g Salz lieferten 1.4442 g Halogensilber, wovon 0.6863 g
0.6063 g AgCl ergaben = 35.4 % J,
= 37.9 % Cl.

II. 1.0178 g Salz lieferten 0.1082 g Mn_3O_4 = 7.7 % Mn.
0.4996 g Salz lieferten 1.0892 g Halogensilber, wovon 0.8781 g
0.7768 g AgCl ergaben = 34.9 % J,
= 37.9 % Cl.

Berechnet für $2JCl_3.MnCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Mn	7.48 %	7.4	7.7
Cl	38.50 „	37.9	37.9
J	34.45 „	35.4	34.9
H_2O	19.57 „	—	—
	100.00 %		

4. Jodtrichlorid-Zinkchlorid, $2\,JCl_3.ZnCl_2.8\,H_2O$.

Dieses Salz erhält man auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, aber man fügt, um die Abscheidung basischer Salze zu verhindern, etwas Salzsäure hinzu. Hat man zu der konzentrierten Lösung des Zinkchlorids denselben Überschuſs an Jod zugesetzt, wie bei den beschriebenen Körpern, das heiſst im Ganzen auf ein Atom Zink drei Atome Jod, so scheidet sich das Salz in goldgelben Blättchen aus. Bei Anwendung einer weniger konzentrierten Lösung des Zinkchlorids und bei Zusatz eines gröſseren Überschusses an Jod, etwa auf ein Atom Zink vier Atome Jod, erhält man das gleiche Salz in goldgelben feinen Nadeln.

Analyse.

Das Zink wurde mit Soda als basisches Karbonat gefällt und als ZnO gewogen.

I. Blättchen:

1.2246 g Salz lieferten 0.1398 g ZnO = 9.2 % Zn.

0.5683 g Salz lieferten 1.2106 g Halogensilber, wovon 0.8256 g 0.7307 g AgCl ergaben = 34.0 % J,
= 37.1 % Cl.

II. Nadeln:

0.5976 g Salz lieferten 0.0684 g ZnO = 8.5 % Zn.

III. 0.7315 g Salz lieferten 1.5586 g Halogensilber, wovon 0.9017 g 0.7987 g AgCl ergaben = 33.8 % J,
= 37.2 % Cl.

Berechnet für $2\,JCl_3\,ZnCl_2.8\,H_2O$:		Gefunden: I	II	III
Zn	8.75 %	9.2	8.5	—
Cl	37.98 „	37.1	—	37.2
J	33.97 „	34.0	—	33.8
H_2O	19.30 „	—	—	—
	100.00 %			

5. Jodtrichlorid-Berylliumchlorid, $2\,JCl_3.BeCl_2.8\,H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 5 g $BeCl_2.6\,H_2O$ in 5 g Wasser und 2 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 und fügt 13 g Jod hinzu. Diese Mischung stellt man in Wasser von 10° und leitet Chlor ein. Die Lösung wird dann durch eine Kältemischung bis zum Erstarren abgekühlt und das Salz nach Aufstreichen auf kalten Thon sofort in den Exsikkator gebracht. Es bildet goldgelbe, sehr hygroskopische Nadeln, die auch im Exsikkator in einer Atmosphäre von Jodtrichlorid nur wenige Stunden beständig sind.

Analyse.

Das **Beryllium** wurde durch Ammoniak in sehr geringem Überschuſs heiſs gefällt und als BeO gewogen.

I. 0.5291 g Salz lieferten 0.0225 g BeO = 1.5 % Be.
0.4379 g Salz lieferten 0.9943 g Halogensilber, wovon 0.9752 g 0.8607 g AgCl ergaben = 37.0 % J,
= 39.2 % Cl.

II. 2.1466 g Salz lieferten 0.0814 g BeO = 1.4 % Be.

Berechnet für $2JCl_3.BeCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Be	1.32 %	1.5	1.4
Cl	41.07 „	39.2	—
J	36.74 „	37.0	—
H_2O	20.87 „	—	—
	100.00 %		

6. Jodtrichlorid-Magnesiumchlorid, $2JCl_3.MgCl_2.8H_2O$.

Dieses (wie in der Einleitung Seite 1 erwähnt) von Filhol als einziges Doppelchlorid eines zweiwertigen Metalles beobachtete Salz erhält man leicht, indem man wie bei der Darstellung des Kobalt- oder Mangansalzes verfährt. Es bildet zerflieſsliche, gelbe Nadeln und ist über Schwefelsäure verhältnismäſsig beständig.

Fihol schrieb dem Salze auf Grund einer Bestimmung der sich beim Erhitzen desselben verflüchtigenden Menge $JCl_3 + H_2O$ fünf Moleküle Krystallwasser zu. Aus den unten angeführten Analysen geht jedoch hervor, daſs dasselbe acht Moleküle Krystallwasser enthält.

Analyse.

Das Wasser wurde auf die gleiche Weise, wie bei dem Nickelsalz, bestimmt.

I. 0.9908 g Salz lieferten 0.1566 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.4 % Mg.
0.5010 g Salz lieferten 1.1325 g Halogensilber, wovon 0.8048 g 0.7118 g AgCl ergaben = 36.2 % J,
= 39.4 % Cl.
0.5702 g Salz lieferten 0.1135 g H_2O = 19.9 % H_2O.

II. 0.7574 g Salz lieferten 0.1214 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.5 % Mg.

Berechnet für $2JCl_3.MgCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Mg	3.45 %	3.4	3.5
Cl	40.18 „	39.4	—
J	35.95 „	36.2	—
H_2O	20.42 „	19.9	—
	100.00 %		

7. Jodtrichlorid-Calciumchlorid, $2\,JCl_3.CaCl_2.8\,H_2O$.

Man löst 3 g wasserfreies Chlorcalcium in 5 g Wasser und 4 ccm Salzsäure von 1.19 spezifischem Gewicht unter Erwärmen, fügt 10 g Jod hinzu und leitet in die heifse Mischung Chlor ein. Man mufs in diesem Falle erwärmen, damit die geringe Menge Salzsäure zur Zerstörung der Jodsäure ausreicht; eine gröfsere Menge Salzsäure würde die Ausscheidung von Chlorcalcium zur Folge haben.

Das Jodtrichlorid-Calciumchlorid bildet goldgelbe Nadeln, welche an der Luft zerfliefsen.

Analyse.

I. 0.6873 g Salz lieferten 0.0536 g CaO = 5.6 % Ca.
0.6501 g Salz lieferten 1.4260 g Halogensilber, wovon 1.2174 g
1.0767 g AgCl ergaben = 35.2 % J,
= 38.1 % Cl.

II. 0.8920 g Salz lieferten 0.0720 g CaO = 5.8 % Ca.

Berechnet für $2\,JCl_3.CaCl_2.8\,H_2O$:		Gefunden: I	II
Ca	5.54 %	5.6	5.8
Cl	39.31 „	38.1	—
J	35.17 „	35.2	—
H_2O	19.98 „	—	—
	100.00 %		

8. Jodtrichlorid-Strontiumchlorid, $2\,JCl_3.SrCl_2.8\,H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man wie bei der des Calciumdoppelchlorids. Aber es ist viel schwieriger, den Zusatz von Salzsäure so zu treffen, dafs sich weder Jodat, noch Chlorid ausscheidet. Meistens erhält man eine mit etwas Jodat verunreinigte Verbindung.

Das Doppelsalz bildet, wie der Calciumkörper, goldgelbe Nadeln.

Analyse.

Das Strontium wurde aus der Lösung heifs mit Ammonkarbonat gefällt, das $SrCO_3$ in $SrSO_4$ verwandelt und als solches gewogen.

I. 0.5067 g Salz lieferten 0.1151 g $SrSO_4$ = 10.8 % Sr.
0.5070 g Salz lieferten 1.0272 g Halogensilber, wovon 0.6175 g
0.5448 g AgCl ergaben = 33.1 % J,
= 35.0 % Cl.

Berechnet für $2JCl_3.SrCl_2.8H_2O$:		Gefunden: I	II
Sr	11.38 %	10.8	11.4
Cl	36.88 „	35.0	35.0
J	32.99 „	33.1	33.4
H_2O	18.75 „	—	—
	100.00 %		

München, Laboratorium für angewandte Chemie der königl. Universität, 3. Januar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1902.

Druckfehler und Berichtigungen

zu der Abhandlung: Über Metalldestillation und über destillierte Metalle von G. W. A. Kahlbaum, K. Roth und Ph. Siedler in Heft 2, Bd. XXIX.

Das Ausführen der Korrekturen wurde dadurch sehr erschwert, dafs die drei Mitarbeiter getrennt, in Basel, Konstanz und Clausthal sich aufhielten. Das mag die Zahl der Druckfehler, die wir untenstehend korrigieren, entschuldigen.

Seite 197 Zeile 10 v. u. lies stellen statt stellten.
„ 200 „ 1 v. u. „ *h — a* statt *h*.
„ 219 „ 13—15 Anmerk. 1 lies 2733, 2430, 5897 statt 2681.2, 2425.7, 5886.4 (siehe auch unten).
„ 221 „ 8 v. u. lies über statt üher.
„ 234 „ 7 v. o. „ 130 g, dazu 10—20 g Metall statt 150 g.
„ 242 „ 7 v. u. „ Kalorimeter statt Kalorimeteter.
„ 254 „ 2 Anmerk. 2 lies wenigstens statt wenigsten.
„ 261 „ 14 v. o. lies Differenz statt Differenz.
„ 274 „ 19 v. o. „ ₂0 statt 00.
„ 279 Fig. 19 lies Vergröfserung statt Vergöfserung.
„ 279 Zeile 3 v. u. lies herrschendem statt herrrschendem.
„ 291 „ 7 v. o. „ berechnet[1] statt berechnet[2].

Ferner ist Seite 180, Zeile 10 v. o. hinter „nachzuweisen" folgende Anmerkung einzufügen:

1892 haben Lorenz und Heusler nachgewiesen, dafs Mangan bei nur wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen flüchtig ist. *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 265.

Bei der Berechnung der Molekulargewichte auf S. 219, Anmerk. 1 hatte sich ein kleiner Rechenfehler eingeschlichen. Wir haben ihn oben beseitigt und der Berechnung zugleich die Atomgewichtszahlen von 1901 (O = 16) zu Grunde gelegt.

G. W. A. K.

Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.[1]

Von

P. WALDEN und M. CENTNERSZWER.

Mit 18 Figuren im Text.

(Der Akademie vorgelegt am 11. April 1901).[2]

Einleitung.

Das in den unten mitzuteilenden Untersuchungen erstmalig in Angriff genommene Problem bestand in folgendem: Eine experimentelle Erforschung der Lösungen von festen Substanzen, bezw. Elektrolyten, im flüssigen Schwefeldioxyd durchzuführen, um eine erschöpfende Kenntnis und Erkenntnis der Gleichheit und Verschiedenheit dieses neuen Lösungsmittels gegenüber dem Lösungsmittel „Wasser" anzubahnen. Die Ausdehnung einer derart formulierten Untersuchungsserie wird im Hinblick auf die vielen Seiten des Problems eo ipso eine bedeutende sein müssen, da es eine Erforschung sowohl von rein chemischen, als auch von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus gestattet und — wie wir in der Folge sehen werden — erfordert. Doch noch ein weiterer Faktor sei hier hervorgehoben, da durch

[1] Wiederabdruck aus dem Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg, Juni 1901.

[2] Bei dem vorliegenden Wiederabdruck sind in den Fufsnoten die Litteraturangaben ergänzt, bezw. bis auf die Gegenwart fortgeführt worden. (6/19. Dez. 1901. P. W.)

ihn die — ursprünglich in Analogie mit den wässerigen Lösungen angelegten — Untersuchungen eine erhebliche Komplikation erlitten haben: es traten beim Vergleich beider Lösungen weitgehende Differenzen quantitativer und qualitativer Art auf, die für die Lösungen in Schwefeldioxyd besondere Studien notwendig machten. Die vorliegende Mitteilung bildet den Anfang zu dieser Serie von Experimentaluntersuchungen; wegen des Entwickelungsganges, dem der anfängliche Arbeitsplan während der fortschreitenden Arbeit und wegen der zunehmenden Komplikationen sich unterwerfen mufste, ist leider nicht möglich, schon jetzt alle unten aufgeworfenen Fragen definitiv zu beantworten; neben den bestimmt beantworteten Fragen finden sich auch annähernd entschiedene, vorläufig erledigte, während andere ganz offen gelassen werden mufsten; sie alle sollen aber durch die ferneren Mitteilungen eine unseren Kräften angemessene Beantwortung erfahren.

Als vor mehr als 3 Jahren der Eine von uns (Walden) zum ersten Mal das flüssige Schwefeldioxyd als Lösungs- und Ionisierungsmittel zu untersuchen beschlofs, da liefs er sich von den folgenden Betrachtungen und Aussichten leiten: Die damals bekannten Lösungs- und Ionisierungsmittel Wasser und flüssiges Ammoniak besitzen zahlreiche Berührungspunkte; beide bestehen aus je stark „säuren“- und „basen“-bildenden Elementen (d. h. O und N, bezw. H_2 und H_3), — diese beiden Bestandteile gehören ganz verschiedenen Gruppen des periodischen Systems der Elemente an; beide besitzen nahezu dasselbe Molekulargewicht ($H_2O = 18$, $NH_3 = 17$); beide sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, mit Salzen u. ä. sogenannte „Krystallwasser“- und „Krystallammoniak“-Verbindungen zu liefern. Diese Analogie beider Stoffe erstreckt sich auch auf ihr Verhalten zu festen Stoffen: beide lösen und ionisieren die Salze in weitgehendem Mafse. Wie wäre es nun, wenn wir ein in seinem chemischen Charakter von den beiden verschiedenes Lösungsmittel aufsuchten, ein Lösungsmittel etwa, das aus zwei homologen Elementen von demselben Charakter besteht, z. B. nur aus zwei „negativierenden“, „säurenbildenden“ Elementen?[1] Wasser ist eine Verbindung vom amphoteren chemischen Charakter, indem die basisch- und sauerwirkenden Bestandteile sich neutralisiert haben, in dem Ammoniak aber waltet der basische Charakter vor; — es erscheint gewifs wahrscheinlich, dafs ein drittes Solvens mit nur sauren

[1] Vergl. van't Hoff, Vorlesungen III (1900), 80. 104.

oder vorwaltend sauren Eigenschaften einen Gegensatz zu den bisherigen Solventien repräsentieren würde, dafs es in Bezug auf seine lösende und ionisierende Kraft eine andere Rolle spielen müfste. Sollte es nicht möglich sein, dafs in einem derartigen Medium 1. die bisher als gute Leiter bekannten Stoffe sich gar nicht in ihre Ionen spalten, oder aber in Ionen anderer Art zerfallen, und andererseits 2. in Wasser und NH_3 nicht dissoziierte Körper in diesem neuen Ionisierungsmittel zu Elektrolyten werden? Wenn der Grad der elektrolytischen Dissoziation der gelösten Stoffe so eng mit der Natur des Lösungsmittels verknüpft ist, sollte da nicht auch die Art der Ionenspaltung durch denselben Faktor causal bedingt und modifiziert werden; wird doch das Verhalten auch der nichtdissoziierten Stoffe von der Natur des als Lösungsmittel dienenden Mediums tiefgehend beeinflufst,[1] ich erinnere nur an die geistvollen Versuche MENSCHUTKIN's[2] über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Lösungsmittel, an die Untersuchungen von CUNDALL[3] über die Abhängigkeit der Dissoziation (von N_2O_4) vom Lösungsmittel, an die originellen Studien von BRÜHL[4] über die Beeinflussung der Tautomerisation durch die Natur des Lösungsmittels;[5] — alle diese Betrachtungen schienen mir immerhin einer experimentellen Prüfung wert zu sein, um daraus positive Daten zu gewinnen, ob und inwieweit all' das, was man auf Grund der Versuche an wässerigen Lösungen von den Ionen als solchen abgeleitet hat, uneingeschränkt eine Verallgemeinerung auf die elektrolytische Dissoziation in allen Lösungsmitteln zuläfst.

Als einen den eben skizzierten Prinzipien entsprechenden Stoff glaubte ich das flüssige Schwefeldioxyd SO_2 ansprechen zu dürfen, da dasselbe einfach zusammengesetzt ist und nur aus drei Atomen und zwei Elementen besteht, wobei beide Elemente in nächster Verwandtschaft zu einander stehen und ausgesprochen säurenbildenden Charakter aufweisen. Die in der Litteratur vorrätigen Daten über die lösende Kraft des flüssigen Schwefeldioxyds waren leider wenig ermunternd: es fanden sich nur die Angaben von SESTINI[6]

---

[1] VAN'T HOFF, Vorlesungen I, 210 (1898).

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 41; **34** (1900), 157; vergl. auch BUCHBOECK, Ebendaselbst **23**, 123; **34**, 229; CARRARA, Ebendaselbst **16**, 735.

[3] Ebendaselbst **9**, 640; **19**, 174.

[4] Ebendaselbst **30**, 1; **34** (1900), 31.

[5] Vergl. auch NERNST, Theoret. Chemie, 534, (1898).

[6] SESTINI, *Bull. soc. chim.* [2] **10** (1868), 226.

vor, dafs in dem flüssigen SO_2 die Elemente: Phosphor, Jod, Brom, Schwefel sich merklich lösen, sowie dafs SO_2 sich mit Benzol, Äther, Chloroform mischt; dafs organische Salze sich darin lösen, war nirgends bemerkt. Zahlreichere Angaben fanden sich dagegen in der physikalischen Litteratur über die elektrische Leitfähigkeit des verflüssigten SO_2 vor: 1829 konstatierte DE LA RIVE,[1] dafs eine Batterie von 40 galvanischen Elementen nicht die geringste Zersetzung und nicht die geringste Ablenkung der Galvanometernadel bewirkte; 1878 zeigte BLEEKRODE,[2] dafs 80 Bunsenelemente kaum eine Ablenkung der Galvanometernadel beim Durchsenden das Stromes durch flüssiges SO_2 herbeiführten; BARTOLI[3] dagegen ermittelte 1895, dafs dieser Körper bei Temperaturen unterhalb der kritischen ein Leiter des elektrischen Stromes sei, was durch die gleichzeitigen Versuche von LINDE[4] bestätigt wurde, dem es nicht gelang, die Dielektrizitätskonstante des flüssigen SO_2 genau zu bestimmen, da dasselbe eine zu grofse elektrische Leitfähigkeit — etwa gleich der des absoluten Alkohols — aufwies. Die Widersprüche, welche in den zusammengestellten Angaben enthalten sind, werden in den weiter mitzuteilenden Messungsergebnissen ihre Beseitigung finden, — es handelt sich eben darum, an wie gut gereinigten Objekten und mit welchem Mafse man die Gröfse der elektrischen Leitfähigkeit mifst.

Die ersten Versuche, welche seiner Zeit angestellt würden,[5] fielen jedoch ermutigend aus; es ergab sich, dafs zahlreiche anorganische Salze, namentlich die Jodide der Alkalimetalle, gelöst werden, ferner Salze organischer Basen mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure und andere, sowie dafs eine unübersehbare Menge organischer Körper — Säuren, Basen, Alkohole, Ester, Amide, Ketone, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe u. s. w. — in mefsbaren Quantitäten, ja oft in auffallend grofsen Quantitäten und unter Farbenänderung aufgenommen werden. Bemerkenswert war die Farbenänderung — Gelbfärbung der Salzlösung, welche beim Lösen von Jodiden auftrat, sowie eine schwache Färbung ins gelbgrüne für Rhodanide und Bromide — was von vornherein auf neue

[1] DE LA RIVE, *Schweigger's Journ.* 55 (1829), 235. Auch nach FARADAY (Ostwald's Klass. 87, 66), Nichtleiter (1833).
[2] BLEEKRODE, *Philos. Mag.* [5] 1878, 382.
[3] BARTOLI, *Gazz. chim.* 25 (1895) I, 205.
[4] LINDE, *Wiedem. Ann.* 56 (1895), 557. 560. 563.
[5] WALDEN, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31, 665 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 2862.

Thatsachen, bezw. besondere Vorgänge bei dem Lösungsprozefs hindeutete. Die hierauf angestellten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben, dafs sämtliche Salze Stromleiter sind, wobei einzelnen sogar höhere Werte für die molekulare Leitfähigkeit zukommen, als in wässerigen Lösungen bei derselben Temperatur. Die vorläufige Prüfung wurde ferner auf die Ermittelung des Molekulargewichtes ausgedehnt; hierbei zeigte sich jedoch, dafs bei Annahme der üblichen Molekulargröfsen für die Salze, die letzteren — statt in ihre Ionen zerfallen zu sein und kleinere Molekulargewichte aufzuweisen, wie es die elektrolytische Dissoziationstheorie verlangt — normale oder gröfsere Molekulargewichte lieferten. Diese Gegensätze entsprachen freilich der ursprünglichen Erwartung, die an das neue Lösungsmittel gestellt wurde, sie waren aber auch die Ursache, warum die begonnene Erforschung der Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd trotz der recht zahlreichen Versuche noch so viele Fragen offen lassen mufs.

Die eben angedeuteten Gegensätze sind gleichzeitig auch in einem andern anorganischen Lösungsmittel, nämlich in dem flüssigen Ammoniak, zu Tage getreten. Nachdem Cady,[1] sowie Schroeder[2] diesen Körper als ein vorzügliches Ionisierungsmittel für Salze entdeckt hatten, haben die Untersuchungen von Franklin und Kraus[3] eine Reihe von überraschenden Thatsachen ans Licht gefördert — es sei an dieser Stelle nur angedeutet, dafs die Werte für die molekulare Leitfähigkeit der Neutralsalze oft das zweifache derjenigen in Wasser darstellen, andererseits ergab die Siedemethode sowohl halbe, als auch normale und doppelte Molekulargewichte, wobei z. B. einige Nichtelektrolyte die halbe, Elektrolyte zuweilen die normale oder doppelte Molekulargröfse zeigten.[4]

Es sei nicht unterlassen, hier zu notieren, dafs auch das von Bruni und Berti[5] entdeckte Lösungsmittel, das flüssige N_2O_4, für Körper, wie HNO_3, CH_3COOH u. a., ein oft dreimal höheres Molekular-

---

[1] Cady, *Journ. Phys. Chem.* 1 (1897), 707.

[2] Schroeder, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 30 (1898), 333.

[3] Franklin und Kraus, *Am. Chem. Journ.* 20, 830. 836; 21, 1. 8; 23, 277; 24 (1900), 83; vergl. ferner: Goodwin und Thompson, *Phys. Review* 8, 38; Nernst, *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 42; Frenzel, *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1900), 477. 487. 493; Legrand, Thèse, Paris (1900).

[4] Franklin und Kraus, *Am. Chem. Journ.* 20 (1899), 836.

[5] Bruni und Berti, *Gazz. chim.* 30 (1900) II, 151; vergl. auch Frankland und Farmer, *Journ. Chem. Soc.* 79 (1901), 1356.

gewicht gegenüber dem theoretischen liefert, wobei angenommen wurde, dafs dieses Lösungsmittel nicht ionisierend wirke, da hierfür noch keine Angaben erbracht sind. Zum Schlusse erwähne ich noch, dafs für das ionisierende Lösungsmittel Antimontrichlorid[1] die Elektrolyte ein ihrem Dissoziationsgrad parallel laufendes Molekulargewicht besitzen. Für die andern bisher bekannten anorganischen Ionisierungsmittel Salpetersäure (BOUTY), Phosphoroxychlorid, Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid (WALDEN)[2] liegen keine Versuche in betreff der Molekulargröfsen der gelösten Salze vor. Um eine vollständige Aufzählung der gegenwärtig benutzten anorganischen Solventien zu bieten, mufs noch des von GARELLI[3] entdeckten Zinntetrabromids Erwähnung geschehen, in welchem neben normalen auch doppelte Molekulargröfsen ermittelt worden sind — Angaben über die Ionisierungstendenz dieses Stoffes liegen nicht vor, da aber Zinntetrachlorid Salze nicht zu dissoziieren vermag,[4] so darf geschlossen werden, dafs auch dem $SnBr_4$ diese Fähigkeit abgehen wird.[5]

I. Teil. Leitfähigkeit der Lösungen.

1. Methode der Untersuchung.

Zur Anwendung kam die übliche KOHLRAUSCH-OSTWALD'sche Methode mit der WHEATSTONE'schen Brücke und dem Telephon;[6] nur mufste in Anbetracht der aufserordentlichen Flüchtigkeit des angewandten Lösungsmittels eine Abänderung des einfachen OSTWALD'schen Verfahrens in Bezug auf die Vornahme der Verdünnungen getroffen werden.

Das Widerstandsgefäfs aus starkem Glase, von GOETZE in Leipzig

---

[1] TOLLOCZKO, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 705; WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 219; TOLLOCZKO, Bull. de l'Acad. de Cracovie (Januar 1901).

[2] WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 209; vergl. ODDO, *Gazz. chim.* **31** (1901), II, 138. 146. 151. 158.

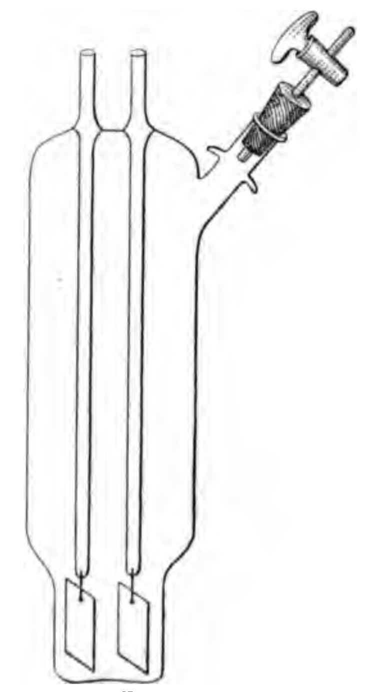
[3] GARELLI, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 572; *Chem. Centrbl.* **1901**, I, 1261.

[4] WALDEN, l. c.

[5] Weitere anorganische Ionisierungs- und Lösungsmittel: $(CN)_2$ und HCN (CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 217); $AsBr_3$, H_2SO_4, $ClSO_3H$, $SO_2(OCH_3)_2$ (WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **29**, 371).

[6] OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch, 1893, S. 265.

angefertigt, hatte die in Fig. 1 dargestellte Gestalt. Es faſste ca. 100 ccm; die Elektroden aus starkem Platinblech von $1^1/_2 \times 1$ qcm. Fläche befanden sich in einer Entfernung von 0.5 cm; sie wurden mit der LUMMER-KURLBAUM'schen Platinlösung[1] platiniert. Ihre Kapazität wurde mit $^1/_{50}$ n. KCl-Lösung[2] bei 25° bestimmt und die Konstanz des erhaltenen Wertes durch wiederholte Bestimmungen kontrolliert.


Fig. 1.

Nach jedem Versuch wurde das Gefäſs sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und mittels eines bis auf den Boden des Gefäſses reichenden Röhrchens Luft durchgeleitet, welche zuvor durch Natronkalk, Schwefelsäure und Watte gereinigt wurde. Nachdem das Gefäſs auf diese Weise getrocknet war (was $^1/_2$ Stunde in Anspruch nahm), wurden ungefähr 20 ccm des reinen Schwefeldioxyds durch den Tubus hineingegossen und dessen Leitfähigkeit bestimmt; dieser Wert wurde von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösungen der ganzen Versuchsreihe abgezogen.

Sowohl die Auflösung, als auch die Vornahme der Verdünnungen fand im Widerstandsgefäſs selbst statt. Die zu lösende Substanz wurde in einem verkorkten Glasröhrchen eingewogen und durch den Tubus in das Widerstandsgefäſs eingeschüttet; aus dem Gewicht des zurückgewogenen leeren Glasröhrchens ergab sich die Menge der eingebrachten Substanz. Dann wurden ca. 100 ccm flüssiges Schwefeldioxyd nachgegossen, der Tubus durch einen mit Glashahn versehenen Gummistopfen verschlossen, die Lösung durch Umschütteln bewerkstelligt, und das Gefäſs auf einer Tarierwage auf 0.01 g ge-

[1] KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen d. Elektrolyte, 1898, S. 9.

[2] Als Ausgangswert diente die molekulare Leitfähigkeit der $^1/_{50}$-normalen KCl-Lösung: $\mu_{50} = 129.7$ bei 25° (cf. OSTWALD, l. c.).

wogen. Dieses Gewicht ergab, nach Abzug des Gewichtes des leeren Gefäfses, das Gewicht der Lösung. Ihr Volum wurde berechnet, indem das spezifische Gewicht der Lösung gleich dem spezifischen Gewicht des reinen Schwefeldioxyds gesetzt wurde (nach Bestimmungen von LANGE[1] bei $0^{0} = 1.4350$). Der Fehler, den man dadurch begeht, dürfte, da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, nicht allzu grofs sein, jedenfalls nicht gröfser, als die übrigen der Methode anhaftenden Fehler.

In einigen Fällen — welche in den Tabellen erwähnt werden — handelte es sich darum, ganz kleine Substanzmengen in das Widerstandsgefäfs zu bringen. Man verfuhr in der Weise, dafs man in kleinen Erlenmeyern 10 ccm einer $^{1}/_{100}$-normalen Lösung des betreffenden Stoffes in Wasser auf dem Wasserbade zur Trockenheit eindampfte und den Rückstand mit flüssigem Schwefeldioxyd in das Widerstandsgefäfs quantitativ hinüberspülte. Doch wurde dieses Verfahren, als ein weniger einwandfreies, nur in vereinzelten Fällen angewendet.

Die Änderung der Konzentration der ursprünglichen Lösung geschah in den ersten Versuchen in der Weise, dafs nach vollzogener Leitfähigkeitsbestimmung der Hahn des Widerstandsgefäfses vorsichtig geöffnet und ein Teil des Lösungsmittels zur Verdunstung gebracht wurde (Verdampfungsmethode). Da hierbei nicht zu vermeiden war, dafs die abdestillierenden Dämpfe auch einen Teil des gelösten Körpers mitrissen und das Verfahren aufserdem nicht eine Herstellung beliebig verdünnter Lösungen erlaubte, indem man hierbei von geringerer zu immer höherer Konzentration schritt, so wurde es bald dahin abgeändert, dafs durch Umkehren des Gefäfses und Öffnen des Hahnes ein Teil ($^{3}/_{4}$) der Lösung herausgegossen wurde; der übriggebliebene Teil wurde gewogen, mit reinem Schwefeldioxyd auf ca. 100 ccm wiederum verdünnt, wonach man das Gewicht der entstandenen verdünnteren Lösung durch Wägung genau bestimmte (Ausgufsmethode). Betrug also die Substanzmenge in der ursprünglichen Lösung s g auf L_1 g Lösung, das Gewicht des nach dem Abgiefsen übriggebliebenen Anteils $-L_2$ g, nach dem Auffüllen mit reinem Lösungsmittel $-L_3$ g, so ergab sich die Konzentration der entstandenen verdünnteren Lösung zu $\frac{L_2 s}{L_1}$ g Substanz in L_3 g Lösung. Auf dieselbe Weise wurde mit der weiteren Ver-

[1] *Chem. Centrbl.* 1899 I, 915.

dünnung fortgefahren, bis der Widerstand der Lösung so grofs wurde, dafs die Ablesungen ungenau wurden, was gewöhnlich bei Verdünnungen von $v = 2000$ Liter eintraf.

Da die auf diese Weise hergestellten Verdünnungen nicht einer runden Anzahl von Litern entsprachen, und überdies die in zwei parallelen Versuchsreihen enthaltenen Resultate miteinander nicht unmittelbar vergleichbar waren (da sie nicht gleichen Verdünnungen entsprachen), so wurden sie für jede Versuchsreihe in ein Coordinatennetz eingetragen, in welchem als Abscissen die Logarithmen der Verdünnungen, als Ordinaten die molekularen Leitfähigkeiten gewählt waren, — daraus wurden die den runden Zahlen: $v = 8$, 32, 128, 512, 2048 Litern entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten abgelesen. Die Interpolation konnte um so unbedenklicher geschehen, als die Verdünnungen so vorgenommen wurden, dafs sie in der Nähe der erwünschten Literzahlen lagen. Die Differenzen der so für zwei parallele Versuchsreihen enthaltenen Werte betrugen durchschnittlich 0.5 %, in extremen Fällen ca. 1 %.

Auf die Reinheit der benutzten Materialien ist besondere Sorgfalt aufgewendet worden. Das käufliche verflüssigte Schwefeldioxyd wurde direkt aus der Bombe in starkwandige Seltersflaschen abgezapft, einige Tage über H_2SO_4, P_2O_5, oder wasserfreiem Na_2SO_4 stehen gelassen, dann durch ein mit Watte gefülltes Rohr destilliert und zum Gebrauch in denselben Seltersflaschen aufbewahrt. Die anzuwendenden Salze der Rhodan- und Halogenwasserstoffsäuren wurden umkrystallisiert und die Säure (das Rhodan- und Halogenion) mit $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung nach Mohr oder nach Volhard titriert. Nähere Angaben finden sich weiter unten bei den einzelnen in Betracht kommenden Substanzen.

Sämtliche Bestimmungen sind bei 0° — in einem Bade von schmelzendem Eis — ausgeführt worden. Die Werte sind in reciproken Siemenseinheiten angegeben.

2. Leitfähigkeit des gereinigten flüssigen Schwefeldioxyds.

Käufliches aus der Bombe entnommenes Schwefeldioxyd wurde abdestilliert, und das Destillat in eine Lösung von Natriumkarbonat bis zur Sättigung eingeleitet. Die so gewonnene Lösung von Natriumbisulfit wurde durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt, und das entwickelte Schwefeldioxyd durch ein Rohr geleitet, welches mit einer Schicht von mit Phosphorpentoxyd bekleideten Bimssteinstücken

und dann mit einer 20 cm langen Schicht ausgeglühten Asbests gefüllt war. Um jede Verunreinigung beim Umgiefsen zu vermeiden, leitete man das Schwefeldioxyd direkt in das zuvor getrocknete und evakuierte Widerstandsgefäfs, wo es bei einer niederen Temperatur kondensiert wurde. Nachdem sich im Gefäfs 20—30 ccm flüssigen Schwefeldioxyds gesammelt hatten, wurde der Tubus durch den Hahn verschlossen und die Leitfähigkeit bei 0° gemessen. Nach der Messung wurde das Gefäfs in umgekehrter Lage durch den Hahn entleert, letzterer mit dem Gasentwickelungsapparat verbunden, und eine frische Portion kondensiert. So wurde fortgefahren, bis die Leitfähigkeitswerte konstant wurden. Auf diese Weise konnte man das Gefäfs mit Schwefeldioxyd füllen, ohne dafs beide zuvor mit Luft und Feuchtigkeit in Berührung kamen, und konnten auch die Verunreinigungen, welche ursprünglich den Elektroden anhafteten, durch wiederholte Füllung und Entleerung allmählich ausgewaschen werden.

Tabelle 1.

Versuchsreihe I.

Gefäfs mit platinierten Elektroden.

Portion	Spez. Leitfähigkeit in recipr. Siem.-E.	
1.	$13.1 \cdot 10^{-7}$ bei 0°	. . . $7.4 \cdot 10^{-7}$ bei −67° C.[1]
2.	$2.7 \cdot 10^{-7}$	
3.	$2.3 \cdot 10^{-7}$ bei 0°	. . . $2.6 \cdot 10^{-7}$ bei −28° C.[1]
4.	$1.2 \cdot 10^{-7}$	
5.	$1.2 \cdot 10^{-7}$	
6.	$1.3 \cdot 10^{-7}$	
7.	$0.9 \cdot 10^{-7}$	

Nun wurde zur Portion 7 eine Spur trockenes SO_3 zugefügt: die Leitfähigkeit stieg auf 15.3×10^{-7}.

Versuchsreihe II.

Gefäfs mit blanken Elektroden.

Portion	Spez. Leitf. in recipr. Siem.-E.
1.	$2.7 \cdot 10^{-7}$
2.	$2.6 \cdot 10^{-7}$
3.	$1.7 \cdot 10^{-7}$
4.	$0.9 \cdot 10^{-7}$
5.	$1.2 \cdot 10^{-7}$
6.	$0.9 \cdot 10^{-7}$

[1] Vorläufige Beobachtungen, die durch neue Versuche geprüft werden sollen.

Zur Portion 6 wurde eine Spur Wasser zugefügt, welche die Leitfähigkeit sofort auf 6.8×10^{-7} erhöhte.

Diese Versuche ergeben also folgendes:

1. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten flüssigen Schwefeldioxyds beträgt bei $0^0: l = 0.9 \times 10^{-7}$ recipr. Siem.
2. Sowohl Spuren von Feuchtigkeit, als auch Spuren von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) erhöhen die Leitfähigkeit; beide Faktoren — einzeln oder zusammen — können zur Erklärung der stets merklichen Leitfähigkeit der weniger intensiv gereinigten flüssigen Schwefligsäure dienen, indem sowohl in den Platinelektroden Spuren von Wasser und Luft occludiert sein können, — wodurch SO_3 und H_2SO_4 gebildet werden mögen, als auch beim Einfüllen des Lösungsmittels stets ein Kontakt mit mehr oder weniger feuchter Luft vorhanden war.
3. Es erscheint jedoch unzulässig, die selbst am reinsten Solvens noch meſsbare Leitfähigkeit diesen sekundären Faktoren zuzuschreiben, da die Arbeitsart sie ganz beseitigt haben sollte, und ferner, da trotz verschiedener Anfangswerte für die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Proben, in allen Fällen sich derselbe Endwert: $l = 0.9 \times 10^{-7}$ einstellte. Es liegt nahe,
4. diesen Endwert als die dem flüssigen Schwefeldioxyd als solchem zukommende elektrische Leitfähigkeit anzusehen, und dies um so mehr, als ganz ähnliche Thatsachen für die beiden Solventien Wasser und flüssiges Ammoniak nachgewiesen worden sind. Für das reinste Wasser haben Kohlrausch und Heydweiler[1] den Endwert

$$l = 0.4 \times 10^{-7} \text{ bei } 18^0 \text{ C.},$$

für flüssiges NH_3 dagegen Frenzel[2] den Wert

$$l = 1.33 \times 10^{-7} \text{ bei } -79.3^0 \text{ C. ermittelt.}$$

Hiernach käme dem flüssigen Schwefeldioxyd der Platz zwischen dem reinsten Wasser und dem reinsten flüssigen Ammoniak zu, indem letzteres eine ca. 4 mal, ersteres dagegen eine 2 mal so groſse Leitfähigkeit besitzt, wie das reinste Wasser:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 317; Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen, S. 115.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1900), 486.

$$H_2O(18^0) < SO_2(0^0) < NH_3(-79.3^0)$$
$$l = 0.4 \times 10^{-7} < 0.9 \times 10^{-7} < 1.33 \times 10^{-7}.$$

Läfst man den angeführten Wert als der Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds zukommend gelten, wie solches bereits für das reinste Wasser und das reinste flüssige Ammoniak geschehen ist, so entsteht die Frage — wenn von einer metallischen Leitfähigkeit abgesehen wird: welche Ionen sind es, die, als elektrolytische Spaltungsprodukte, die Stromleiter in dem flüssigen Schwefeldioxyd darstellen?

Für Wasser ist die Frage nach den Ionen dahin beantwortet worden, dafs eine elektrolytische Dissoziation nach dem Schema

$$H_2O = \underset{(+)}{H} + \underset{(-)}{OH} = \underset{(+)}{H} + \underset{(+)}{H} + \underset{(--)}{O}$$

zugegeben wird.[1] Für Ammoniak hat FRENZEL[2] folgende Dissoziationsprodukte experimentell wahrscheinlich gemacht:

$$NH_3 \rightarrow \underset{(-)}{NH_2} + \underset{(+)}{H} \rightarrow \underset{(--)}{NH} + \underset{(+)}{H} + \underset{(+)}{H} \rightarrow \underset{(---)}{N} + \underset{(+)}{H} + \underset{(+)}{H} + \underset{(+)}{H}.^{3}$$

In Analogie mit den eben skizzierten Fällen läfst sich nunmehr auch für Schwefeldioxyd der Gang der elektrolytischen Dissoziation mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit entwickeln und damit eine vorläufige Beantwortung unserer obigen Frage herbeiführen: da für flüssiges SO_2 eine Polymerie der Molekeln ausgeschlossen ist (siehe weiter unten), demnach nur Molekeln der Formel $(SO_2)_1$ in Betracht kommen, so liegt nur die Möglichkeit für die folgenden Ionen vor:

$$SO_2 = \underset{(++)}{SO} + \underset{(--)}{O} = \underset{(++++)}{S} + \underset{(--)}{O} + \underset{(--)}{O}.$$

Während in den Elektrolyten

$$Me_2S = \underset{(+)}{Me} + \underset{(+)}{Me} + \underset{(--)}{S}$$

ein zweiwertiges negatives Schwefelion anzunehmen ist, wäre in unserem Falle ein bisher noch nicht nachgewiesenes vierwertiges positives S-Ion zuzulassen. Das zur Begründung dieser Annahme

[1] NERNST, Theor. Chemie (1898), S. 475 ff.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1900), 486 ff.

[3] Auch vom chemischen Standpunkt ist das Ion $\underset{(-)}{NH_2}$ zugelassen worden: KNORR, *Berl. Ber.* 32, 731.

erforderliche weitere Thatsachenmaterial mufs durch demnächst von uns anzustellende Versuche erbracht werden; es sei nur noch angefügt, dafs das dem Schwefel verwandte Element Tellur ein dem vorausgesetzten $\underset{(++++)}{\text{S}}$-Ion analoges Tellurion $\underset{(++++)}{\text{Te}}$ zu geben vermag, indem nach den Versuchen von HAMPE[1] geschmolzenes Tellurtetrachlorid ein sehr guter Elektrolyt ist; sollte es nicht zulässig sein, auch für das geschmolzene SO_2 eine wenn auch verschwindend kleine Menge des vierwertigen positiven S-Ions anzunehmen, wenn das Tellur mit grofser Leichtigkeit ein analoges Ion zu liefern vermag?

3. Leitvermögen der Salze.

Wie durch vorläufige Versuche[2] ermittelt wurde, lösen sich in dem flüssigen Schwefeldioxyd am leichtesten die binären Salze, und darunter am besten die Jodide und Rhodanide der Alkalimetalle und die Salze der organischen Basen. Als sehr wenig löslich oder praktisch unlöslich erwiesen sich die ternären und quaternären Salze. Durch diese Thatsachen wurde das der nachfolgenden Untersuchung zu Grunde liegende Versuchsmaterial begrenzt und bedingt. Bei der Auswahl der Versuchsobjekte haben wir uns ferner leiten lassen von dem Wunsche, durch die Heranziehung der analogen Elemente, sowie durch Verwendung homologer und isomerer Basen die etwa vorhandenen Gesetzmäfsigkeiten am ehesten zu erkennen und mit den in wässerigen Lösungen ermittelten vergleichen zu können. Bisher haben wir — von diesen Gesichtspunkten ausgehend — untersucht: Kaliumjodid, Kaliumbromid, Kaliumrhodanid; Natriumjodid; Ammoniumjodid; Ammoniumrhodanid; Rubidiumjodid; Monomethyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumchlorid; Tetramethylammoniumbromid; Tetramethylammoniumjodid; Mono- und Diäthylammoniumchlorid; Triäthylammoniumchlorid; Tetraäthylammoniumjodid; Benzylammoniumchlorid; Trimethylsulfinjodid. — Das Gebiet der Verdünnungen beträgt in den meisten Fällen $v = 8$ bis $v = 2048$ Liter; für einige Salze liegen nur Zahlen aus den ersten Versuchen[2] vor, die zur Orientierung angestellt worden waren. Naturgemäfs kommt den letzteren wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die erst im Laufe der Zeit bewältigt werden konnten, nicht dieselbe Genauigkeit zu, wie den nachher für andere

---

[1] OSTWALD, Lehrbuch II 1. 780 (1893).
[2] WALDEN, *Berl. Ber.* **32** (1899), 2862.

Salze ermittelten Werten — trotzdem sind diese Gröfsen der Vollständigkeit halber mitgeteilt, jedoch durch ein Sternchen * besonders gekennzeichnet.

In den Tabellen bedeuten:

v — Verdünnung, d. h. Anzahl Liter, in denen 1 Mol. des Salzes enthalten ist;

μ — die molekulare Leitfähigkeit bei 0° C., wobei zur Aichung der Widerstandsgefäfse $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung verwandt und deren molekulare Leitfähigkeit $\mu_{50} = 129.7$ bei 25° C. gesetzt wurde;[1] hiernach erscheinen sämtliche Daten für μ in Einheiten, die direkt mit den von OSTWALD[2] und seinen Schülern gewonnenen Angaben für wässerige Lösungen vergleichbar sind. Will man diese Zahlen in die neuerdings von KOHLRAUSCH gegebenen und anders definierten Einheiten umwandeln, so wären die μ-Werte mit 1.069 zu multiplizieren, indem $\lambda = 1.069 \, . \, \mu$;[3]

MG — Molekulargewicht des Salzes in Grammen;

Titer — Anzahl der Äquivalente $AgNO_3$, welche einem Äquivalent des Salzes entsprachen;

l_{SO_2} — spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels, ebenfalls in reziproken Siemenseinheiten. Sämtliche l-Werte sind gröfser als die (s. oben) für das reinste flüssige Schwefeldioxyd ermittelten Werte, bezw. schwanken meist zwischen 0.1×10^{-6} bis 0.3×10^{-6}, mit anderen Worten, repräsentieren Werte, wie solche für das gewöhnlich zu Leitfähigkeitsmessungen dienende Wasser[4] ($l = 0.2 \times 10^{-6}$) in Betracht kommen.

Tabelle 2.

Kaliumjodid, KJ; MG = 166.00.

Titer = 1.010.

Versuchsreihe I.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.299 \times 10^{-6}$.

v =	6.337	4.802	3.464	2.365	1.324	0.442
μ =	41.59	42.30	43.10	43.34	45.11	35.51

[1] OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch, S. 274 (1893).
[2] OSTWALD, Lehrbuch, II 11, S. 622. 722 ff. (1893).
[3] KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen, S. 4 (1898).
[4] OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch, S. 279.

Versuchsreihe II.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.299 \times 10^{-5}$.

$v =$	6.008	4.159	3.119	2.287	1.438	0.485
$\mu =$	44.50	41.19	41.94	45.29	47.49	40.36

Versuchsreihe III.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.299 \times 10^{-5}$.

$v =$	80.91	64.62	49.99	35.19	21.43	11.00	4.33
$\mu =$	55.28	51.68	48.50	45.53	42.92	40.75	40.94

Versuchsreihe IV.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.299 \times 10^{-5}$.

$v =$	50.50	36.55	26.30	19.99	12.12	6.04
$\mu =$	49.24	45.10	43.29	41.75	40.65	42.76

Versuchsreihe V.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.299 \times 10^{-5}$.

$v =$	759.6	571.6	425.1	204.0	134.3	42.20
$\mu =$	97.99	89.62	93.40	69.20	63.86	54.28

Versuchsreihe VI.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.299 \times 10^{-5}$.

$v =$	592.1	456.7	314.8	197.6	108.9	42.00
$\mu =$	92.49	87.06	78.36	70.91	62.22	52.58

Zum Vergleich wurden noch zwei Versuchsreihen nach der Ausgufsmethode ausgeführt.

Titer des Salzes = 1.004.

Versuchsreihe VII.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.84 \times 10^{-5}$.

$v =$	7.820	32.43	134.8	674.4	3255
$\mu =$	36.90	41.53	58.57	94.30	142.1

Versuchsreihe VIII.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 1.97 \times 10^{-5}$.

$v =$	8.185	29.22	135.8	601.3	2230
$\mu =$	34.89	40.33	57.84	89.95	125.6

Zusammenstellung der Resultate für KJ:

$v =$	$^1/_2$	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\mu_1 =$	36.0	41.5	44.4	42.8									
$\mu_2 =$	40.5	44.3	45.4	41.3									
$\mu_3 =$					40.8	41.7	45.0	51.5					
$\mu_4 =$					42.2	40.9	44.6	51.9					
$\mu_5 =$									63.4	72.8	87.5	105.2	
$\mu_6 =$									64.3	74.9	89.7		
$\mu_7 =$					36.4	37.3	41.3	48.2	58.2	70.8	87.8	106.7	128.4
$\mu_8 =$					34.8	36.8	41.3	48.4	57.3	70.0	85.6	104.4	123.6
μ [1] (Mittel)					35.6	37.0	41.3	48.3	57.7	70.4	86.7	105.5	126.0

[1] Die Mittelwerte sind aus den Versuchsreihen μ_7 und μ_8 — als den genauesten — gezogen worden.

Tabelle 10.

Dimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_2H_2Cl$; MG = 81.57, aus Alkohol und dann aus SO_2 umkryst. Titer = 1.003.

Versuchsreihe I.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.11 \times 10^{-5}$.

v	11.04	44.27	169.6
μ_1	9.226	11.61	18.50

Versuchsreihe II.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.111 \times 10^{-5}$.

v	7.461	43.59	166.7	552.0	1576
μ_2	9.338	11.39	18.11	24.87	36.29

Versuchsreihe III.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.109 \times 10^{-5}$.

v	9.623	45.61	138.5	624.6	2096
μ_3	9.147	11.58	16.72	30.64	48.66

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_2H_2Cl$:

v	8	32	128	512	2048
μ_1	9.0	10.8	16 5		
μ_2	9.3	10.7	15.3	24.3	40.0
μ_3	9.0	11.5	16.4	27.7	48.5
μ	9.1	11.0	16.1	25.0	44.2

Tabelle 11.

Trimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_3HCl$; MG = 95.59, aus Alkohol, dann aus SO_2 umkryst. Titer = 0.9985.

Versuchsreihe I.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.109 \times 10^{-5}$.

v	13.93	48.03	223.7	747.6	3175
μ_1	10.51	13.34	23.08	36.87	65.04

Versuchsreihe II.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.71 \times 10^{-5}$.

v	10.00	44.61	186.8	697.1	3273
μ_2	10.55	12.87	20.81	33.50	56.39

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_3HCl$:

v	8	32	128	512	2048
μ_1	10.1	11.8	18.9	33.0	56.0
μ_2	10.4	11.9	17.8	30.7	49.4
μ	10.2	11.8	18.3	31.8	52.7

Tabelle 12.

Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$; MG = 109.61.

Titer = 1.003.

Versuchsreihe I.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.078 \times 10^{-6}$.

v = 8.381	37.78	121.4	481.5	1957
μ_1 = 78.70	85.57	101.6	131.8	161.7

Versuchsreihe II.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.082 \times 10^{-6}$.

v = 10.24	39.58
μ_2 = 78.50	83.87

Versuchsreihe III.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.244 \times 10^{-6}$.

v = 8.782	29.46	127.8	502.4	2138
μ_3 = 81.02	85.06	105.9	137.6	173.1

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_4Cl$:

v = 8	32	128	512	2048
μ_1 = 78.7	84.6	101.1	133.2	162.8
μ_2 = 77.2	82.9			
μ_3 = 80.0	85.5	105.9	137.9	171.5
μ = 78.6	84.3	103.5	135.7	167.1

Tabelle 13.

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$; MG = 154.12.

Titer = 0.996.

Versuchsreihe I.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.44 \times 10^{-6}$.

v = 6.469	27.42	106.5	473.3	1818
μ_1 = 79.73	82.37	101.2	131.7	160.7

Versuchsreihe II.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.18 \times 10^{-6}$.

v = 8.301	34.10	145.5	630.6	2904
μ_2 = 80.04	83.97	108.7	139.3	171.1

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_4Br$:

v = 8	32	128	512	2048
μ_1 = 80.0	83.4	104.8	133.1	162.8
μ_2 = 79.9	83.4	107.0	134.8	163.4
μ = 79.9	83.4	105.9	133.9	163.1

Tabelle 14.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$; MG = 201.01.

Titer = 0.997.

Versuchsreihe I.

Verdampfungsmethode; l_{SO_2} = 0.09 × 10^{-5}.

v =	100.6	92.07	66.97	46.42	27.16	12.74
μ_1 =	105.7	104.2	98.33	97.16	89.70	87.26

Versuchsreihe II.

Verdampfungsmethode; l_{SO_2} = 0.09 × 10^{-5}.

v =	100.4	75.75	53 08	30.96	10.61
μ_2 =	105.8	101.6	95.70	87.24	83.12

Versuchsreihe III.

Verdampfungsmethode; l_{SO_2} = 0.09 × 10^{-5}.

v =	922.1	639.0	496.2	257.0	94.6
μ_3 =	155.8	146.3	140.4	125.5	108.1

Versuchsreihe IV.

Verdampfungsmethode; l_{SO_2} = 0.09 × 10^{-5}.

v =	950.6	698.4	517.5	266.4	149.3
μ_4 =	156.1	148.9	142.9	127.2	114.7

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_4J$:

v =	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ_1 =	85.0	87.0	90.9	97.3	112.1			
μ_2 =	81.2	84.4	90.3	98.6	110.2			
μ_3 =					111.9	125.3	147.6	157.3
μ_4 =					112.0	125.7	147.2	157.4
μ =	83.1	85.7	90.6	97.9	111.5	125.5	147.4	157.3

Tabelle 15.

Monoäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)H_3Cl$; MG = 81.57.

Titer = 0.994.

Versuchsreihe I.

Ausgufsmethode; l_{SO_2} = 0.072 × 10^{-5}.

v =	7.020	44.49
μ_1 =	3.171	5.550

Versuchsreihe II.

Ausgufsmethode; l_{SO_2} = 0.99 × 10^{-5}.

v =	6.197	17.79	60.15	313.5	1560
μ_2 =	3.034	3.861	5.689	9.809	11.79

Versuchsreihe III.

Ausgußmethode; $l_{SO_2} = 0.087 \times 10^{-5}$.

v	7.098	26.52	97.03	240.6	1878
μ_3	3.110	4.649	7.508	10.90	25.43

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)H_3Cl$:

v	8	32	128	512	2048
μ_1	3.35	5.12			
μ_2	3.19	4.50	7.72	10.54	12.20
μ_3	3.24	5.01	7.80		
μ	3.26	4.87	7.76	10.54	12.20

Tabelle 16.

Diäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$; MG = 109.61.

Titer = 0.994.

Versuchsreihe I.

Ausgußmethode; $l_{SO_2} = 0.111 \times 10^{-5}$.

v	6.606	30.70	116.2	352.2	1179
μ_1	10.86	12.20	18.22	27.68	45.74

Versuchsreihe II.

Ausgußmethode; $l_{SO_2} = 0.074 \times 10^{-5}$.

v	7.540	32.38	130.2	530.1	1716
μ_2	10.90	12.39	19.02	32.93	53.98

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_2H_2Cl$:

v	8	32	128	512	2048
μ_1	11.0	12.4	18.9	30.0	57.0
μ_2	10.9	12.4	19.0	32.8	56.8
μ	10.9	12.4	18.9	31.4	56.9

Tabelle 17.

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$; MG = 137.65.

Titer = 0.9895.

Versuchsreihe I.

Ausgußmethode; $l_{SO_2} = 0.056 \times 10^{-5}$.

v	9.475	104.1	133.2	615.9	2838
μ_1	16.00	25.74	34.15	49.00	85.00

Versuchsreihe II.

Ausgußmethode; $l_{SO_2} = 0.130 \times 10^{-5}$.

v	9.365	29.85	131.8	473.4	1510
μ_2	16.18	18.32	28.32	45.15	60.68

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_3HCl$:

v =	8	32	128	512	2048
μ_1 =	16.0	18.4	27.6	46.5	79.0
μ_2 =	16.1	18.6	28.0	46.3	64.0(?)
μ =	16.0	18.5	27.8	46.4	79.0

Tabelle 18.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$; MG = 257.09.

Titer = 0.989.

Versuchsreihe I.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.09 \times 10^{-5}$.

v =	96.40	64.36	26.39	14.72
μ_1 =	110.8	106.0	96.41	93.87

Versuchsreihe II.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.09 \times 10^{-5}$.

v =	99.04	71.08	44.38	26.80	13.96
μ_2 =	111.5	106.4	100.6	96.63	93.19

Versuchsreihe III.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.35 \times 10^{-5}$.

v =	972.3	660.7	483.8	294.6	106.4
μ_3 =	154.6	143.3	140.2	131.4	116.9

Versuchsreihe IV

v =	988.1	672.6	536.5	323.5	146.0
μ_4 =	153.7	146.2	141.3	132.7	119.5

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$:

v =	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ_1 =	89.2	92.5	98.1	106.1	114.1			
μ_2 =	91.2	93.5	98.0	105.5	115.1			
μ_3 =					118.9	128.5	141.9	155.3
μ_4 =					117.9	127.3	141.2	154.2
μ =	90.2	93.0	98.1	105.8	116.5	127.9	141.5	154.7

Tabelle 19.

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$; MG = 143.59.

Titer = 0.998.

Versuchsreihe I.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.086 \times 10^{-5}$.

v =	6.545	25.07	97.88	435.7	1565
μ_1 =	5.414	7.268	11.77	21.66	36.67

Versuchsreihe II.

Ausgufsmethode; $l_{SO_2} = 0.063 \times 10^{-5}$.

v = 8.061	30.96	123.1	432.2	1386
μ_2 = 5.640	7.874	13.14	22.12	36.24

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_7H_7)H_3Cl$:

v = 8	32	128	512	2048
μ_1 = 5.6	7.9	13.0	23.4	40.0
μ_2 = 5.6	7.9	13.6	23.7	40.8
μ = 5.6	7.9	13.3	23.5	40.4

Tabelle 20.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$; MG = 204.

Titer = 0.996.

Versuchsreihe I.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.70 \times 10^{-5}$.

v = 90.99	70.53	53.55	32.67	10.85
μ_1 = 92.62	88.59	83.00	78.43	74.32

Versuchsreihe II.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.09 \times 10^{-5}$.

v = 936.7	724.1	579.6	344.8	215.6	109.0
μ_2 = 145.4	139.6	134.2	121.9	110.9	98.51

Versuchsreihe III.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0.09 \times 10^{-5}$.

v = 961.2	746.6	528.7	353.9	201.0	98.7
μ_3 = 146.2	143.3	132.9	123.2	111.1	97.39

Zusammenstellung der Resultate für $S(CH_3)_3J$:

v = 8	16	32	64	128	256	512	1024
μ_1 = 73.6	74.8	78.3	86.0	100.8			
μ_2 =				100.3	114.3	132.0	146.2
μ_3 =				101.2	116.1	132.4	146.1
μ = 73.6	74.8	78.3	86.0	100.6	115.2	132.2	146.1

4. Tabellarische Übersicht über das Leitvermögen der Salze.

Tabelle 21.

In flüssigem SO_2 (bei 0°):

Nr.	Formel: $v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
1.	KJ	35.6	37.0	41.3	48.3	57.7	70.4	86.7	105.5	126.0
2.	KBr		30.8	30.8	34.4					
3.	KCNS		17.5	18.8	22.0					
4.	NaJ		29.9	31.6	35.7					
5.	NH_4J		35.8	38.7	44.3					
6.	NH_4CNS	9.2	8.5	8.8	10.0					
7.	RbJ			45.4	53.0	63.0				
8.	$N(CH_3)H_3Cl$	7.4	8.1	9.5	12.1	15.9	21.2	28.5	38.1	52.1
9.	$N(CH_3)_2H_2Cl$	9.0	9.7	11.1	13.3	16.4	21.5	27.7	37.0	48.5
10.	$N(CH_3)_3HCl$	10.2	10.6	11.8	14.4	18.3	24.3	31.8	42.1	52.7
11.	$N(CH_3)_4Cl$	78.6	81.2	84.3	92.0	103.5	120.0	135.7	151.2	167.1
12.	$N(CH_3)_4Br$	79.9	80.4	83.4	94.5	105.9	115.1	133.9	148.6	163.1
13.	$N(CH_3)_4J$	83.1	85.7	90.6	97.9	111.5	125.5	147.4	157.8	
14.	$N(C_2H_5)H_3Cl$	3.3	4.0	4.9	6.1	7.8	10.3	10.5	11.4	12.2
15.	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	10.9	11.2	12.4	15.0	18.9	24.7	31.4	43.4	56.9
16.	$N(C_2H_5)_3HCl$	16.0	16.6	18.5	22.1	27.8	36.3	46.4	58.5	71.5
17.	$N(C_2H_5)_4J$	90.2	93.0	98.0	105.8	116.5	127.9	141.5	154.7	
18.	$N(C_7H_7)H_3Cl$	5.6	6.3	7.9	10.2	13.3	17.5	23.5	31.7	40.4
19.	$S(CH_3)_3J$	73.6	74.8	78.3	86.0	100.6	115.2	132.2	146.1	

In H_2O (bei 0°)[1].

Nr.	$v = 16$	32	64	128	1024
1.	73.08	($v = 25.3$)	81.9	($v = 75.9$)	
2.	—	—	—	—	—
3.	64.4	66.36	68.0	69.4	—
4.	57.3	58.9	60.2	—	—
5.	69.95	71.81	73.89	75.28	—
6.	—	—	—	—	—
7.	70.9	74.6	76.5	78.4	82.3
8.	—	—	—	—	—
9.	—	—	—	—	—
10.	—	—	—	—	—
11.	—	—	—	—	—
12.	—	—	—	—	—
13.	51.02	54.81	57.12	58.12	62.56
14.	—	—	—	—	—
15.	—	—	—	—	—
16.	—	—	—	—	—
17.	43.11	47.74	50.14	51.58	54.81
18.	—	—	—	—	—
19.	—	70.88	74.46	78.52	—

[1] *Berl. Ber.* 32 (1899), 2866.

5. Diskussion der Resultate.

In diesem Kapitel wollen wir an der Hand des gesammelten Zahlenmaterials die Anwendbarkeit der für wässerige Lösungen gefundenen Gesetze und Regelmäfsigkeiten prüfen.

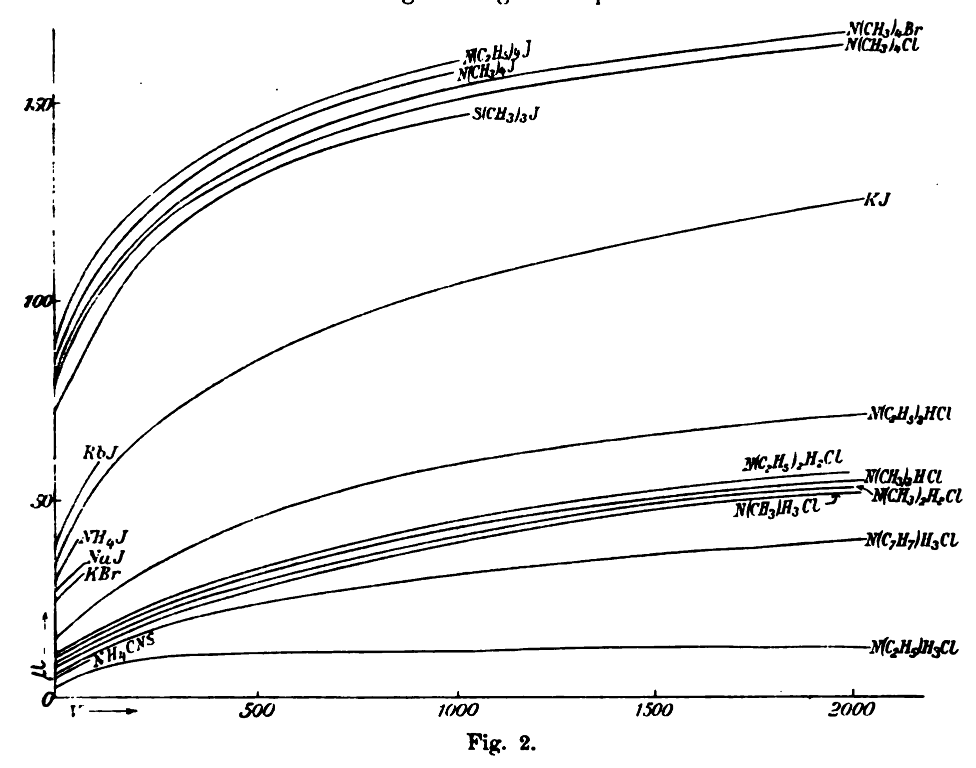


Fig. 2.

Einleitend wollen wir bemerken, dafs die für die Lösungen der Salze in Schwefeldioxyd bestimmten Leitfähigkeiten eine viel gröfsere Mannigfaltigkeit zeigen als die entsprechenden für wässerige Lösungen geltenden Zahlen: denn während die molekulare Leitfähigkeit der einwertigen Halogensalze in wässeriger Lösung bei 25° in einem Intervall von 100—140 (mit geringen Ausnahmen) eingeschlossen ist,[1] bewegen sich die Leitfähigkeitswerte für SO_2 in einem viel gröfseren Intervall: von 3—157. Dabei zeigt ein Blick auf die Tabelle 21, dafs einige Salze die Werte in wässeriger Lösung übersteigen, während andere tief darunter bleiben.

[1] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II. 1, S. 730 ff.; Kohlrausch, Leitverm., S. 159 u. s. w.

Das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.[1] Eine Konsequenz dieses Gesetzes ist, daſs sich die Leitfähigkeitswerte in das bekannte additive Schema einreihen lassen, welches eine konstante Differenz der Horizontal- und Vertikalreihen erkennen läſst. Leider ist in diesem Punkte unser Material zu lückenhaft, um eine scharfe Prüfung dieses Gesetzes zu gestatten. Die nachstehende Tabelle enthält die für $v = 64$ gültigen Leitfähigkeitswerte dreier Salzpaare:

Tabelle 22.

	Br	J	CNS
K	34.4	48.3	22.0
NH_4		44.3	10.0
$N(CH_3)_4$	94.5	97.9	

Die Unterschiede betragen:

$$\mu_{KJ} - \mu_{KBr} = 13.9 \qquad \mu_{KJ} - \mu_{KCNS} = +26.3$$
$$\mu_{N(CH_3)_4J} - \mu_{N(CH_3)_4Br} = 3.4 \qquad \mu_{NH_4J} - \mu_{NH_4CNS} = 34.3$$

Aus diesen Zahlen folgt, daſs das Gesetz von Kohlrausch für Lösungen in SO_2 nicht gilt. Jedoch kann man diesen Schluſs nicht bestimmt fassen, in Anbetracht dessen, daſs

1. die zum Vergleich herangezogenen Zahlen sich teilweise auf die ersten orientierenden Versuche beziehen,

2. die gewählten Verdünnungen (v) viel zu gering sind, da sich das Gesetz von Kohlrausch eigentlich auf unendlich verdünnte Lösungen bezieht,

3. die bei 0° dem Vergleich unterworfenen Salze — im Hinblick auf die abweichenden Temperaturkoëffizienten der elektrolytischen Leitfähigkeit (s. w. u.) — in keinem vergleichbaren Zustande sich befinden.

Grenzwert der Leitfähigkeit. Während in den wässerigen Lösungen der Salze der Grenzwert bei einer Verdünnung von 1024 Liter meist ziemlich erreicht ist,[2] ist dieses bei unseren Lösungen auch bei Verdünnung von 2048 Liter noch nicht der Fall.

Die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt bei wässerigen Lösungen zwischen 32—1024 Liter rund 10 Einheiten.[3] Die Leit-

[1] Kohlrausch, Gött. Nachr. (1876), S. 213; *Wied. Ann.* **6** (1879), 167.

[2] Kohlrausch, *Wied. Ann.* **26** (1885), 161; Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 198.

[3] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 105; **2** (1888), 901; Walden, *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 529; **2** (1888), 49.

fähigkeitskurven (Fig. 2) zeigen schon, dafs auch diese Regel hier nicht zutrifft, andernfalls die Kurven parallel verlaufen müfsten. Während die Zunahme der Leitfähigkeit und auch der Kurvenverlauf für die 5 Salze, deren Leitfähigkeit am gröfsten ist, nahezu gleich sind, ist für die übrigen Salze die Zunahme der Leitfähigkeit im allgemeinen um so geringer, je geringer die Leitfähigkeit des gegebenen Salzes ist. Die nachstehende Tabelle enthält die Leitfähigkeitsdifferenzen zwischen $v = 1024$ und $v = 32$ und daneben die Leitfähigkeitswerte für die maximale Verdünnung von $v = 2048$ in SO_2 bei 0° und $v = \infty$ in Wasser[1] bei 25° ($\mu_\infty = \mu_{1024} + 3$):

Tabelle 23.

Nr.	Formel	$\mu_{1024} - \mu_{32}$		In SO_2 bei 0°. μ_{2048}		In H_2O bei 25° μ_∞
19.	$S(CH_3)_3J$	67.8	Δ = ca. 60	146.1	(bei v = 1024)	120
11.	$N(CH_3)_4Cl$	66.9		167.1		113.8
13.	$N(CH_3)_4J$	66.7		157.3	(bei v = 1024)	116
12.	$N(CH_3)_4Br$	65.2		163.1		117
1.	KJ	64.2		126.0		143.4
17.	$N(C_2H_5)_4J$	56.7		154.7	(bei v = 1024)	104
16.	$N(C_2H_5)_3HCl$	40.0		71.5		102.8
15.	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	31.0	Δ = ca. 30	56.9		106.3
10.	$N(CH_3)_3HCl$	30.3		52.7		117.2
8.	$N(CH_3)H_3Cl$	28.6		52.1		140.6
9.	$N(CH_3)_2H_2Cl$	25.9		48.5		120.3

Nr.	Formel	$\mu_{1024} - \mu_{32}$	μ_{2048}	μ_∞
18.	$N(C_7H_7)H_3Cl$	23.8	40.4	104.4
14.	$N(C_6H_5)H_3Cl$	6.5	12.2	117.0

Verdünnungsgesetz. Für schwache Säuren gilt in wässeriger Lösung bekanntlich das einfache OSTWALD'sche[2] Gesetz:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)\,v} = K_O. \tag{1}$$

Für Salzlösungen hat RUDOLPHI[3] eine empirische Formel vorgeschlagen, welche sich der Erfahrung ziemlich gut anpafst:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)\sqrt{v}} = K_R. \tag{2}$$

---

[1] BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 191.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 278.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 385.

VAN'T HOFF[1] hat diese Formel etwas umgeformt, wodurch ein noch besserer Anschlufs an die Erfahrung und gleichzeitig eine gröfsere Durchsichtigkeit erreicht wurden:

$$\frac{\mu^3_v}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)^2 v} = K_H. \tag{3}$$

Es war von Interesse, die Anwendbarkeit dieser Formeln auf die Lösungen in SO_2 zu prüfen. Der Prüfung wurden 7 Salze unterzogen, und zwar solche mit geringem, mittlerem und grofsem Leitvermögen; hierbei wurden nur diejenigen zur Rechnung ausgewählt, bei denen eine befriedigende Übereinstimmung zweier parallelen Versuchsreihen eine besondere Garantie für die Richtigkeit der erhaltenen Werte darbot. Da über μ_∞ direkte Beobachtungen nicht vorlagen,[2] so mufsten diese Werte durch Extrapolation nach jeder von den zu prüfenden Formeln besonders berechnet werden.[3] Aus Formel (1) ergiebt sich:

$$\frac{\mu_1}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1) v_1} = \frac{\mu_2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_2) v_2},$$

oder daraus

$$\mu_\infty = \mu_1 \cdot \mu_2 \frac{\frac{v_2}{v_1}\mu_1 - \mu_2}{\frac{v_2}{v_1}\mu_1^2 - \mu_2^2}. \tag{1 a}$$

Aus Formel (2):

$$\frac{\mu_1}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1)\sqrt{v_1}} = \frac{\mu_2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_2)\sqrt{v_2}};$$

daraus

$$\mu_\infty = \mu_1 \cdot \mu_2 \frac{\mu_1 \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} - \mu_2}{\mu_1^2 \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} - \mu_2^2} \tag{2 a}$$

Aus Formel (3):

$$\frac{\mu_1^3}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1)^2 v_1} = \frac{\mu_2^3}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_2)^2 v_2};$$

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 301.

[2] Siehe oben S. 170, 158.

[3] OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie, Bd. II, 1, S. 692.

daraus

$$\mu_\infty = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\frac{v_2}{v_1}\mu_1^2 - \mu_2^2}\left\{\frac{v_2}{v_1}\mu_1^2 - \mu_2^2 \pm (\mu_2 - \mu_1)\sqrt{\frac{v_2}{v_1}\mu_1\mu_2}\right\} \qquad (3\,a)^1$$

Als v_2 und v_1 wurden in jeder Versuchsreihe die äufsersten Werte genommen: also $v_1 = 8$ (bezw. 32), $v_2 = 2048$ (bezw. 1024). Um die Stichhaltigkeit dieser Berechnungsart zu prüfen, wurden auf dieselbe Weise μ_∞ und K für einige wässerige Lösungen von Säuren und Salzen nach der OSTWALD'schen (K_O), RUDOLPHI'schen (K_R) und VAN'T HOFF'schen (K_H)-Formel berechnet. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten:

Es bezeichnet K' — die aus den für μ_∞ berechneten Werten [Formel (1 a), (2 a), (3 a)] sich ergebenden Konstanten; K — entspricht den Konstanten, welche sich unter Zugrundelegung der empirisch bestimmten μ_∞ ergeben.

Wässerige Lösungen.

Tabelle 24.

Essigsäure.[2]

μ_∞ beob. = 360		μ_∞ ber. = 436.2	
v	μ	K_0'	K_0
4	2.566	0.870	1.28
16	5.184	0.893	1.31
64	10.24	0.882	1.30
256	20.13	0.872	1.29
1024	39.28	0.870	1.30

Tabelle 25.

Angelikasäure.[3]

μ_∞ beob. = 350		μ_∞ ber. = 354 4	
v	μ	K_0'	K_0
32	13.98	0.506	0.509
128	27.36	0.505	0.552
512	52.46	0.502	0.512
2048	97.21	0.506	0.521

[1] μ_∞ ergiebt als Auflösung einer quadratischen Gleichung 2 Wurzeln, welche bei der Prüfung der Gültigkeit der Formel (3) berücksichtigt werden müssen.

[2] OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 278.

[3] Ebendaselbst 2, 279.

Tabelle 26.

Kaliumchlorid.[1]

μ_∞ beob. = 121.7		μ_∞ ber. R = 121.61	
v	μ	K_R'	K_R
10	104.7	(1.68)	1.68
20	108.3	1.62	1.61
100	114.7	1.56	1.54
500	118.5	1.66	1.61
1000	119.3	1.60	1.54
10000	120.9	(1.69)	1.50

Tabelle 27.

Silbernitrat,[2] $AgNO_3$.

μ_∞ beob. = 123.45		μ_∞ ber. R = 123.9		μ_∞ ber. H = {(115.75)[3] 123.43	
v	μ	K_R'	K_R	K_H'	K_H
16	102.25	(0.973)	1.00	(1.20)	1.11
32	108.00	1.05	1.08	1.34	1.16
64	111.02	0.98	0.96	1.12	1.06
128	114.34	0.97	1.03	1.14	1.07
256	116.87	0.98	1.05	1.18	1.08
512	118.74	(0.97)	1.07	(1.20)	1.09

Wie ersichtlich, ist die Konstanz der K-Werte nicht minder gut (in einigen Fällen sogar besser) als unter Zugrundelegung von μ_∞ beobachtet.

Lösungen in Schwefeldioxyd.

Tabelle 28.

Kaliumjodid, KJ.[4]

$\mu_{\infty O}$ = 130.65		$\mu_{\infty R}$ = 453.2		$\mu_{\infty H}$ = {(99.43)[4] 190.44
v	μ	K_O	K_R	K_H
8	35.6	(0.00128)	(0.00237)	(0.000124)
32	41.3	0.000457	0.00161	0.0000520
128	57.7	0.000273	0.00164	0.0000447
512	86.7	0.000256	0.00200	0.0000622
2048	126.0	(0.000128)	(0.00237)	(0.000124)

[1] RUDOLPHI, *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 394.
[2] Ebendaselbst 17 (1895), 386; VAN'T HOFF, ebendaselbst 18, 301.
[3] Über die Werte für μ_∞, vergl. S. 173 Anm.
[4] Die eingeklammerten Werte kommen nicht in Betracht, da sie kleiner als μ_2 sind, was mit der Formel unvereinbar ist.

Tabelle 29.

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$.

$\mu_\infty O = 164.47$ $\mu_\infty R = 192.4$ $\mu_\infty H = 181.64$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	79.9	(0.05723)	(0.104)	(0.0339)
32	83.4	0.0163	0.0586	0.0103
128	105.9	0.00907	0.0595	0.0089
512	133.9	0.00693	0.0704	0.0114
2048	163.1	0.0576	(0.104)	(0.0340)

Tabelle 30.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$.

$\mu_\infty O = 164.3$ $\mu_\infty R = 233.4$ $\mu_\infty H = \begin{cases} 202.50 \\ (188.09) \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
32	90.6	(0.0212)	(0.0435)	(0.0093)
64	97.9	0.0137	0.0379	0.0066
128	111.5	0.0112	0.0386	0.0064
256	125.5	0.00965	0.0391	0.0064
512	147.4	0.0153	0.0478	0.0101
1024	157.3	(0.0211)	(0.0435)	(0.0091)

Tabelle 31.

Diäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$.

$\mu_\infty O = 62.36$ $\mu_\infty R = (-54.50)$ $\mu_\infty H = \begin{cases} 191.58 \\ (37.25) \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	10.9	0.00462	—	(0.0000259)
32	12.4	0.00154	—	0.0000097
128	18.9	0.00103	—	0.0000092
512	31.4	0.00099	—	0.0000120
2048	56.9	0.00461	—	(0.0000259)

Tabelle 32.

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$.

$\mu_\infty O = 51.0$ $\mu_\infty R = (-571.5)$ $\mu_\infty H = \begin{cases} 95.44 \\ (34.80) \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	16.0	(0.0179)	—	(0.000850)
32	18.5	0.0064	—	0.000350
128	27.8	0.0051	—	0.000384
512	46.4	(0.0179)	—	(0.000850)

Tabelle 33.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

$\mu_\infty O = 159.4$		$\mu_\infty R = 199.5$		$\mu_\infty H = \begin{cases} 185.31 \\ (139.98) \end{cases}$
v	μ	K_O	K_R	K_H
32	98.0	(0.0307)	(0.0838)	(0.0208)
64	105.8	0.0205	0.0766	0.0158
128	116.5	0.0155	0.0725	0.0141
256	127.9	0.0127	0.0716	0.0134
512	141.5	0 0137	0.0764	0.0155
1024	154.7	(0.0312)	(0.0837)	(0.0208)

Tabelle 34.

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$.

$\mu_\infty O = 49.3$		$\mu_\infty R = (-98.51)$		$\mu_\infty H = \begin{cases} (-159.02) \\ (21.08) \end{cases}$
v	μ	K_O	K_R	K_H
8	5.6	(0.00182)	—	—
32	7.9	0.00096	—	—
128	13.3	0.00078	—	—
512	23.5	0.00085	—	—
2048	40.4	(0.00183)	—	—

Ziehen wir aus den obigen Rechnungen die Bilanz, so ergiebt sich:

1. dafs das Ostwald'sche Gesetz nicht anwendbar ist, indem die Konstante (K_O) Sprünge um $^3/_4$ ihres maximalen Wertes aufweist;

2. die Rudolphi'sche Formel pafst sich nur in zwei Fällen einigermafsen der Erfahrung an, und zwar für $N(CH_3)_4J$ (Tab. 30) und für $N(C_2H_5)_4J$ — bei Salzen also, welche sich durch die gröfsten Werte der molekularen Leitfähigkeit auszeichnen. Für schlechte Elekrolyte erscheint die Formel unanwendbar, indem sie für μ_∞ negative Werte ergiebt: $N(C_2H_5)_2H_2Cl$ (Tab. 31), $N(C_2H_5)_3HCl$ (Tab. 32), $N(C_7H_7)H_3Cl$ (Tab. 34);

3. analoges gilt auch für die Gleichung von van't Hoff: auch sie gilt einigermafsen für die besten Elektrolyte: $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$; den mittleren und schlechten pafst sie sich schlechter an, und ergiebt für $N(C_7H_7)H_3Cl$ einen Wert von μ_∞, welcher kleiner als μ_{2048} ist, was offenbar keinen Sinn hat.

Man kann nun noch die Frage stellen, ob die drei Verdünnungsgesetze nicht in einem kleineren Konzentrationsgebiet mit der Erfahrung im Einklang sind. Zur Beantwortung dieser Frage wurden nochmals die Werte für μ_∞ und für K in Bezug auf alle drei

Formeln ausgerechnet, indem für v_1 und v_2 die Verdünnungen von 32 und 2048 Liter, für μ_1 und μ_2 die zugehörigen Leitfähigkeitswerte zu Grunde gelegt worden sind. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in den weiter unten mitgeteilten Tabellen enthalten:

Tabelle 35.

Kaliumjodid, KJ.

$\mu_\infty O = 140.42$ $\mu_\infty R = -476.87$ $\mu_\infty H = \begin{cases} 297.89 \\ (92.57 \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	35.6	[0.0108]	—	[0.000283]
32	41.3	(0.00383)	—	(0.000115)
128	57.7	0.00224	—	0.000090
512	86.7	0.00194	—	0.000099
2048	126.0	(0.00383)	—	(0.000115)

Tabelle 36.

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$.

$\mu_\infty O = 168.16$ $\mu_\infty R = 236.09$ $\mu_\infty H = \begin{cases} 204.50 \\ (142.79) \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	79.9	[0.0538]	[0.0612]	[0.0201]
32	83.4	(0.0152)	(0.0341)	(0.00604)
128	105.9	0.0084	0.0322	0.00467
·512	133.9	0.0061	0.0328	0.00460
2048	163.1	(0.0153)	(0.0341)	(0.00604)

Tabelle 37.

Diäthylammmoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$.

$\mu_\infty O = 78.72$ $\mu_\infty R = -14.87$ $\mu_\infty H = \begin{cases} -182.16 \\ +32.36 \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	10.9	[0.00278]	—	—
32	12.4	(0.00092)	—	—
128	18.9	0.00059	—	—
512	31.4	0.00052	—	—
2048	56.9	(0.00092)	—	—

Tabelle 38.

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$.

$\mu_\infty O = 64.48$ $\mu_\infty R = -30.22$ $\mu_\infty H = \begin{cases} 4039.3 \\ (32.72) \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	$K_H \cdot 10^9$
8	16.0	[0.0102]	—	[7.83]
32	18.5	(0.0036)	—	(3.03)
128	27.8	0.0025	—	2.58'
512	46.4	(0.0036)	—	(3.03)
2048	—	—	—	—

Die [ ]-Werte sind nur der Vollständigkeit halber mitgeteilt und kommen nicht in Betracht.

Tabelle 39.

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$.

$\mu_\infty O = 62.86$ $\mu_\infty R = -6.42$ $\mu_\infty H = \begin{cases} -65.04 \\ 21.19 \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	5.6	[0.00109]	—	—
32	7.9	(0.00056)	—	—
128	13.3	0.00044	—	—
512	23.5	0.00044	—	—
2048	40.4	(0.00056)	—	—

Es geht daraus hervor, dafs die Art der Berechnung das Endresultat nicht wesentlich beeinflufst: in dem engeren Konzentrationsintervall von $v = 32$ bis $v = 2048$ sind die Werte für die Ostwald'sche Konstante bei Elektrolyten mit geringer Leitfähigkeit etwas weniger schwankend; immerhin aber scheinen die Abweichungen aufserhalb der Grenzen der Versuchsfehler zu liegen.

Stöchiometrische Beziehungen. Chloride, Bromide und Jodide gleicher Basen zeigen (analog den wässerigen Lösungen) annähernd gleiche Leitfähigkeit (vgl. Nr. 12, 13, 14); doch leiten die Jodide etwas besser als die entsprechenden Bromide, diese etwas besser als die entsprechenden Chloride. Erheblich schlechter leiten die Rhodanide.

Dagegen übt einen viel gröfseren Einflufs auf die Leitfähigkeit die Natur des Kations aus.

Von den anorganischen Jodiden leiten am besten das Salz des Rubidiums, dann kommen K, NH_4, Na.

Tabelle 40.

	RbJ	KJ	NHJ_4	NaJ
Molek. Gew.	212.2	166.0	144.9	149.9
μ_{32}	45.4	41.3	38.7	31.6

Im allgemeinen scheint in diesem Falle die Leitfähigkeit mit steigendem Atomgewicht zuzunehmen (analog wie in wässerigen Lösungen); zusammengesetzte Radikale (z. B. NH_4) machen jedoch eine Ausnahme davon.

Was die organischen Kationen anbetrifft, so liegen auch hier die Verhältnisse analog, wie sie Bredig in seiner ausführlichen Untersuchung der wässerigen Lösungen[1] gefunden hatte. Nachstehende Tabelle der Leitvermögen der Chloride organischer Ammoniumbasen veranschaulicht diese Verhältnisse:

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 13 (1894), 191.

Tabelle 41.

Formel:	$N(CH_3)H_3Cl$	$N(CH_3)_2H_2Cl$	$N(CH_3)_3HCl$	$N(CH_3)_4Cl$
μ_{1024}	38.1	37.0	42.1	151.2

$N(C_2H_5)H_3Cl$	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$N(C_2H_5)_3HCl$	$N(C_7H_7)H_3Cl$
11.4	43.4	58.5	31.7

Es ergiebt sich daraus zunächst, dafs Salze mit isomeren Kationen ungleich gut leiten: so z. B. $N(CH_3)_2H_2Cl$ und $N(C_2H_5)H_3Cl$, oder $N(CH_3)_4Cl$ und $N(C_2H_5)_2H_2Cl$. Im allgemeinen erhöht die Substitution des H in NH_4 durch ein organisches Radikal die Leitfähigkeit der Verbindung: so leiten sekundäre Ammoniumsalze besser, als primäre ($N(CH_3)_2H_2Cl$ scheint eine Ausnahme zu bilden, welche jedoch einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann); tertiäre Salze leiten besser als sekundäre. Besonders ausgeprägt ist der Sprung zwischen den tertiären und quaternären Basen. Eintritt von C_2H_5 anstatt CH_3 scheint im allgemeinen im Gegensatz zu wässerigen Lösungen die Leitfähigkeit zu vermehren; eine Ausnahme bildet wiederum $N(C_2H_5)H_3Cl$, welches von allen untersuchten Salzen die geringsten Leitfähigkeitswerte aufweist.

6. Bildung komplexer Salze.

Bereits in der vorläufigen Mitteilung[1] war konstatiert worden, dafs im flüssigen Schwefeldioxyd sowohl Wechselzersetzungen von Neutralsalzen, als auch Umsetzungen zwischen Neutralsalz und Säure, als auch Bildung von komplizierten gefärbten Verbindungen sich vollziehen können. Hiernach lag es nahe, zu vermuten, dafs auch komplexe Salze sich bilden werden, d. h. Salze, deren Ionen aus einem Einzelion und einem Neutralteil zusammengesetzt sind.[2] Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt: schon die Löslichkeitserhöhung gewisser schwer löslicher Substanzen in Gegenwart von Alkalijodiden lieferte hierzu den Beweis. Jod, Quecksilberjodid, und Cadmiumjodid sind in SO_2 sehr wenig löslich (die beiden letzteren praktisch unlöslich); sie lösen sich jedoch leicht auf in Gegenwart von KJ oder RbJ. Aufserdem wurde die Bildung komplexer Salze noch durch folgende Leitfähigkeitsmessungen bekräftigt: es wurden je $^1/_{100}$ Mol J, $^1/_{200}$ Mol CdJ_2, $^1/_{200}$ Mol HgJ_2 mit $^1/_{200}$ Mol KJ, bezw.

[1] Walden, *Berl. Ber.* 32 (1899), 2864.

[2] Bodländer und Abegg, *Z. anorg. Chem.* 20 (1900), 471.

$^1/_{200}$ Mol RbJ zusammengebracht und im Widerstandsgefäfs in 50 ccm (71.75 g) flüss. SO_2 gelöst. Die Leitfähigkeiten der Gemische wurden mit der Leitfähigkeit von reinem KJ bezw. RbJ bei gleicher Verdünnung verglichen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten; es bezeichnen darin: *s* — die Substanzmenge in Molen, *L* — Anzahl Gramme des Lösungsmittels, *v* — Verdünnung in Litern, μ_1 und μ_2 die in zwei parallelen Versuchen gewonnenen Werte der molekularen Leitfähigkeit, μ — den Mittelwert aus μ_1 und μ_2.

Tabelle 42.

s	*L*	*v*	μ_1	μ_2	μ	
$^1/_{200}$ KJ	71.75	10	39.16	39.80	39.48	
$^1/_{200}$ RbJ	71.75	10	45.03	44.53	44.78	
$^1/_{200}$ KJ + $^1/_{100}$ J	71.75	10	71.27		71.27	
$^1/_{200}$ RbJ + $^1/_{100}$ J	71.75	10	69.53	73.72	71.62	
$^1/_{200}$ RbJ + $^1/_{50}$ J	71.75	10	70.63		70.63	nicht ganz gelöst
$^1/_{200}$ KJ + $^1/_{200}$ CdJ_2	71.75	10	28.94		28.94	„ „ „
$^1/_{200}$ KJ + $^1/_{200}$ HgJ_2	71.75	10	49.65		49.65	„ „ „

Es geht daraus hervor, dafs durch Hinzufügen von 2 Molen J auf 1 Mol KJ und RbJ die Leitfähigkeit erhöht wird; das Hinzufügen weiterer 2 Mole J erhöht diesen Wert nicht mehr. Durch Hinzufügen von CdJ_2 wird die Leitfähigkeit vermindert, durch das Hinzufügen von HgJ_2 dagegen vermehrt. Genaue Resultate liefsen sich jedoch in den beiden letzteren Fällen nicht erhalten, da trotz einer längeren Berührung mit dem Lösungsmittel und andauernden Schüttelns nicht alles in Lösung ging.

Aus den obigen Daten geht ferner hervor, dafs beim Zusatz von Jod zu Jodkalium und Jodrubidium die komplexen Polyhalogenide KJ_3 und RbJ_3 sich bilden, bezw. in der Verdünnung $v = 10$ existenzfähig sind. Bekanntlich existieren ähnliche Polyjodide auch in wässerigen Lösungen;[1] während aber hierbei die molekulare Leitfähigkeit z. B. des Kaliumtrijodids KJ_3 geringer ist,[2] als die des Jodkaliums KJ, haben wir in Schwefeldioxyd das umgekehrte Verhalten.

Tabelle 43.

in Wasser:	KJ_3		KJ	in SO_2:	KJ_3		KJ
$v = 32$	$\mu = 101$	<	128.5	$v = 10$	71.27	>	39.48
$v = \infty$	$\mu = 115$	<	143.4				

[1] Le Blanc-Noyes, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 402; Wildermann, ebendas. **11**, 407; Jakowkin, ebendas. **20**, 19; **29**, 631; Noyes, ebendas. **27**, 357; Sullivan, ebendas. **28**, 521; Dawson, *Journ. Chem. Soc.* **79**, 238; Mellor, ebendas. **79**, 232; Osaka, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 743. Hantzsch, *Berl. Ber.* **28**, 2754.

[2] Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 217.

7. Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit.

Lange Zeit hindurch galt es als Regel, dafs die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässeriger Lösung mit zunehmender Temperatur zunehme, was nach KOHLRAUSCH durch die Gleichung

$$\lambda_t = \lambda_0 \ (1 + bt)$$

ausgedrückt wurde, wobei λ — die Leitfähigkeit bei der Temperatur t^0 und 0^0, und b der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit ist. Im Hinblick auf die vorausgesetzte Allgemeingültigkeit der obigen Regel fafste man diese Erscheinung als ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Elektrolyte gegenüber den metallischen Leitern auf, indem bei den letzteren die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Es war ARRHENIUS,[1] welcher zuerst nachwies, dafs auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie diese Verallgemeinerung irrtümlich sei, indem er Lösungen sowohl vermutete, als auch experimentell nachwies, für welche die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur abnahm, d. h. die einen negativen Temperaturkoëffizienten besafsen; so konstatierte ARRHENIUS, dafs z. B. für die wässerigen Lösungen der Unterphosphorigsäure das Leitungsvermögen ein Maximum bei 55° C. erreicht, während die Phosphorsäure ein solches bei etwa 75° C. aufweist.

Was die Gründe für die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur betrifft, so können dieselben beruhen: 1. in einer Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, 2. in einer Änderung der Anzahl der Ionen, und eventuell 3. in einer Änderung der Natur der Ionen. Die Wanderungsgeschwindigkeit ihrerseits hängt von der Gröfse des Reibungswiderstandes ab, den die Ionen durch das Lösungsmittel (z. B. Wasser) erfahren; — da nun letzterer für Wasser mit der Temperatur abnimmt, so müfste die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei gleichbleibender Anzahl derselben mit der Temperatur durchweg steigen. Die Wanderungsgeschwindigkeit kann ferner zunehmen, wenn die Ionen durch steigende Temperatur ihre Natur verändern, indem dieselben z. B. sich depolymerisieren oder in kleinere Bruchstücke zerfallen. Man kann ja die Annahme machen, dafs 1. gewisse Salze (Elektrolyte) in dem Lösungsmittel nicht mit der einfachen, sondern der n-fachen Molekulargröfse existieren, daher in polymere Ionen sich dissoziieren, z. B.

---

[1] ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 112.

$$(KJ)_n = \underset{(+)}{K_nJ_{n-1}} + \underset{(-)}{J},$$

wobei durch gesteigerte Temperatur das Ion $\underset{(+)}{K_nJ_{n-1}}$ zerfallen kann in $K_{n-1}J_{n-1} + \underset{(+)}{K}$. 2. Es ist denkbar, dafs die (einfachen oder polymeren) Ionen mit dem Lösungsmittel assoziiert sind,[1] indem, beispielshalber die Ionen

$$\underbrace{K.xH_2O}_{(+)} + \underbrace{J.yH_2O}_{(-)}$$

in wässeriger Lösung Bestand haben und bei zunehmender Temperatur in Ionen mit weniger Wasser oder in wasserfreie Ionen zer-

---

[1] Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 500; vergl. auch **28**, 317.
Ciamician, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 403.
van der Waals, *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1890), 215.
Horstmann, Theorie der Lösungen, (1892), 13.
J. van Laar, *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 242; **31** (1899), 1.
Ostwald, Lehrbuch II, **1**, (1893), 801.
Konowaloff, *Wied. Ann.* **49** (1893), 733; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 910. 985.
Wildermann, *Berl. Ber.* **26** (1893), 1773.
Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 262.
Schroeder, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **26** (1894), 50.
Armstrong, *Journ. Chem. Soc.* **53** (1888), 116; **67** (1895), 1122.
Fitzpatrick, *Phil. Magaz.* [5] **24** (1887), 377; *Journ. Chem. Soc.* **69** (1896), 885.
Werner, *Z. anorg. Chem.* **3**, 267; **15** (1897), 1.
Carrara, *Gazz. chim. Ital.* **27** I (1897), 422.
Crompton, *Journ. Chem. Soc.* **53** (1888), 116; **71** (1897), 925.
Nernst, Theoret. Chemie, S. 32. 105. 109. 240. 262. 366. 429. 445 (1898); *Jahrb. d. Elektrochem.* 7 (1901), 69 ff.
Jones, *Zeitschr. phys. Chem.* **31** (1899), 114.
Abegg, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5 (1899), 48. 353; Ebendas. 7 (1901), 677.
Abegg und Bodländer, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 490.
Euler, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 370. 619; **36**, 655; **25**, 586.
Kahlenberg-Lincoln, *Journ. Phys. Chem.* **3** (1899), 33. 489; **5** (1901), 339.
Brühl, *Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 514; **27**, 321; **30** (1899), 1.
Hantzsch, *Berl. Ber.* **32**, 584; *Z. anorg. Chem.* **25**, 332; *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 251. 292; **38** (1901), 708.
van't Hoff, Vorlesungen I, 218. 221 (1898); *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 678.
Reychler, Les Théories physico-chimiques, p. 236 (1901).
Kurnakow, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 714; Jakowkin, ebendas. **29**, 1. 649; Flanitzky, ebendas. **29**, 566.
Traube, *Berl. Ber.* **23** (1890), 3519. 3582; **25** (1892), 2989; **31** (1898), 154. 160; *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 323.
Vgl. auch: Mendelejeff, Untersuchungen der wäss. Lösungen (Russ.) 1887.

fallen können. — Da nun die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit zunehmender Anzahl der in ihnen enthaltenen Atome abnimmt,[1] so mufs — vice versa — die Leitfähigkeit mit dem Zerfall komplexer Ionen in einfachere, weniger Atome enthaltende zunehmen.

Wenn die angeführten Faktoren eine Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit der Temperatur bewirken müssen, so kann andererseits eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur nur dadurch erklärt werden, dafs — parallel damit — eine Abnahme der Dissoziation oder Zunahme der Komplexität stattfindet, und zwar in einem so hohen Grade, dafs der Einflufs der zuerst dargelegten Faktoren überkompensiert wird; in diesem Falle würde also der resultierende Temperaturkoëffizient negativ ausfallen. Dieser Einflufs der Temperatur auf den Dissoziationsgrad α kann nach Ostwald[2] folgendermafsen ermittelt werden: „Verändert man den Zustand eines im stabilen Gleichgewicht befindlichen Gebildes zwangsweise, so entstehen gleichzeitig Vorgänge, welche sich dem Zwang widersetzen. Erwärmt man eine bei gegebener Temperatur im Dissoziationsgleichgewicht befindliche Lösung, so werden in der Lösung Vorgänge eintreten, welche sich der Temperaturerhöhung widersetzen, d. h. abkühlend wirken. Wenn es also Ionen giebt, welche bei ihrer Vereinigung zu neutralen Molekeln Wärme verbrauchen, so wird die Dissoziation bei steigender Temperatur zurückgehen.“ Hieraus ergiebt sich der Schlufs, den Arrhenius (l. c.) experimentell realisierte, dafs Säuren — namentlich einbasische[3] und solche mit der gröfsten Neutralisationswärme — bei der Dissoziation in Ionen Wärme entwickeln, also bei steigender Temperatur in ihrer Dissoziation (und Leitfähigkeit) zurückgehen müssen. Das gleiche Phänomen konnte auch für einige Neutralsalze in wässeriger Lösung nachgewiesen werden, so z. B. für Kupfersulfat, das nach Sack[4] einen Maximalwert der Leitfähigkeit bei 96° ergab.

Dafs aufser in wässerigen auch in anderen Lösungsmitteln Elektrolyte einen negativen Temperaturkoëffizienten haben, hat z. B. Cattaneo[5] für ätherische Lösungen dargethan: CdJ_2, $FeCl_3$, $HgCl_2$

---

[1] Ostwald, Lehrbuch II, 1 (1893), 679.

[2] Ostwald, Lehrbuch II, 1, 699.

[3] Vergl. die weiteren Arbeiten von Jahn, *Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 72; Euler, ebendas. **21**, 257; Kortright, *Amer. Chem. Journ.* **18**, 365.

[4] *Wied. Ann.* **43** (1891), 212.

[5] *Wied. Beiblätter* **17** (1893), 1085.

u. a. zeigten sämtlich zwischen 0° und 25° eine Abnahme der Leitfähigkeit. Das gleiche Auftreten einer Maximalfähigkeit mit nachheriger Abnahme bei immer zunehmender Temperatur wies LINCOLN [1] nach für $FeCl_3$: in Monochloressigsäureester, in Benzoësäureäthylester, in Amylnitrit, in Orthonitrotoluol. Schliefslich sei noch angeführt, dafs nach FRANKLIN und KRAUS [2] auch in flüssigem Ammoniak zahlreiche Elektrolyte bei stets gesteigerter Temperatur ein Maximum der Leitfähigkeit besitzen, — nebenbei sei bemerkt, dafs diese Maximaltemperatur für alle Salze nahe gleich ist, d. h. etwa bei +12° C. liegt. Ebenfalls in flüssigem NH_3 hat auch LEGRAND [3] die Temperaturkoëffizienten der elektrolytischen Leitfähigkeit einiger Salze bestimmt.

Da nun das flüssige Schwefeldioxyd einen bequemen Erstarrungspunkt besitzt, — nach MITCHELL bei —79° C., nach FARADAY bei —76° C. —, da andererseits die Möglichkeit vorlag, die elektrische Leitfähigkeit der in SO_2 gelösten Elektrolyte auch bis zur kritischen Temperatur ($\vartheta = 157°$ C. als Mittel aus den zahlreichen Angaben) zu verfolgen, so bot sich hier die Möglichkeit dar, das Verhalten der Elektrolyte innerhalb des Temperaturintervalls von $78 + 157 = 235°$ und bis hinauf in die kritischen Zustände zu verfolgen, was bisher an einem anderen Lösungsmittel (und Ionisierungsmittel) weder durchgeführt worden, noch praktisch und so bequem durchzuführen möglich gewesen ist.

Die Untersuchungen teilten sich naturgemäfs in die beiden Teile: A. Ermittelung der Leitfähigkeit zwischen dem Erstarrungs- und Siedepunkt (d. h. von —78° bis —10°, bezw. 0° C.), und B. Ermittelung der Leitfähigkeit zwischen dem Siedepunkt und der kritischen Temperatur (d. h. von —10°, bezw. 0° C. bis hinauf zu +160° C.).

A. Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen.

Zu diesen Bestimmungen diente das Widerstandsgefäfs von der in Fig. 1 angegebenen Gestalt. Die Lösungen wurden in demselben, wie S. 151 ff. beschrieben, vorbereitet. Als Bad diente ein Becherglas, welches in einem anderen weiteren sich befand; der Zwischenraum

---

[1] *Journ. Phys. Chem.* 3 (1899), 466; vergl. auch KAHLENBERG-LINCOLN, ebendas. S. 28 f.

[2] *Am. Chem. Journ.* 24 (1900), 83.

[3] Thèse, Paris 1900.

wurde mit trockener Schafswolle ausgefüllt. Die Abkühlung geschah durch eine Auflösung von fester Kohlensäure in Äther; eine stetige Erwärmung wurde durch Hinzufügen von Äther (unter Rührung) bewirkt. Zur Temperaturmessung diente ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin kontrolliertes Normalthermometer mit Toluolfüllung.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnet:

v — die Verdünnung in Litern,
t — die Temperatur in Celsiusgraden,
$\mu_{beob.}$ — die beobachtete molekulare Leitfähigkeit,
$\mu_{ber.}$ — die nach der Formel $\mu = \mu_0 + At + Bt^2$ berechnete molekulare Leitfähigkeit vergl. S. 191).
Δ — den Unterschied beider Werte ($\Delta = \mu_{ber.} - \mu_{beob.}$).

Tabelle 44.

1. Kaliumjodid, KJ.

0.1008 g KJ in 104.79 g SO_2; $v = 120.3$.

I. Versuchsreihe.

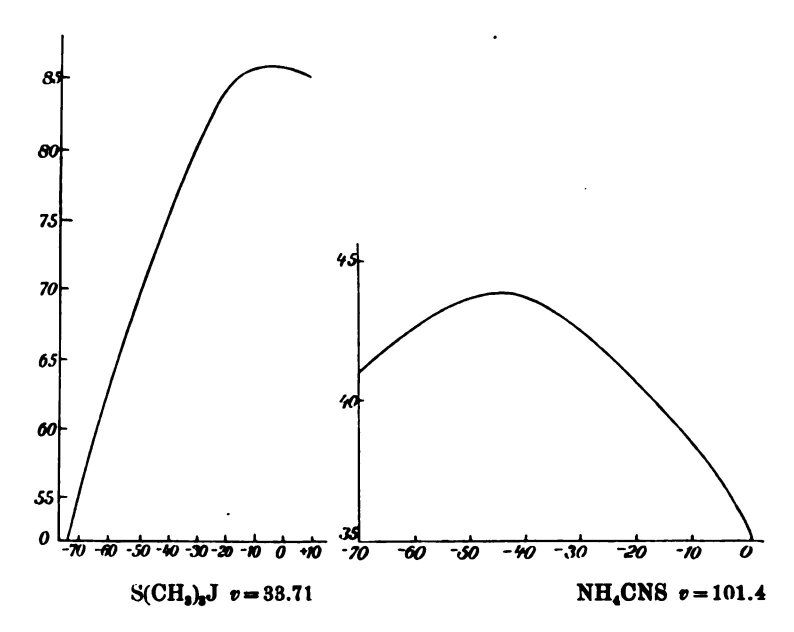
t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
0.0	61.30	61.54	+0.24
−67.0	51.66	51.38	−0.28
−60.0	55.27	55.09	−0.18
−50.0	59.93	58.82	−1.11
−40.0	63.06	62.28	−0.78
−30.0	63.70	63.99	−0.29
−20.0	**64.88**	**64.43**	−0.45 [Maximum]
−10.0	64.88	63.62	−1.26
− 0.7	62.22	61.73	−0.49

(S. Fig. 3, S. 186.)

II. Versuchsreihe.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−65.0	52.37	52.50	+0.03
−60.0	54.62	55.09	+0.47
−50.0	59.28	58.82	−0.46
−40.0	62.22	62.28	+0.06
−30.0	64.10	63.99	−0.11
−20.0	**64.63**	**64.43**	−0.20
−15.0	64.37	64.18	−0.19
−10.0	63.74	63.62	−0.12
−5.0	63.11	62.27	+0.16
0.0	61.34	61.54	+0.20

(S. Fig. 4, S. 186.)

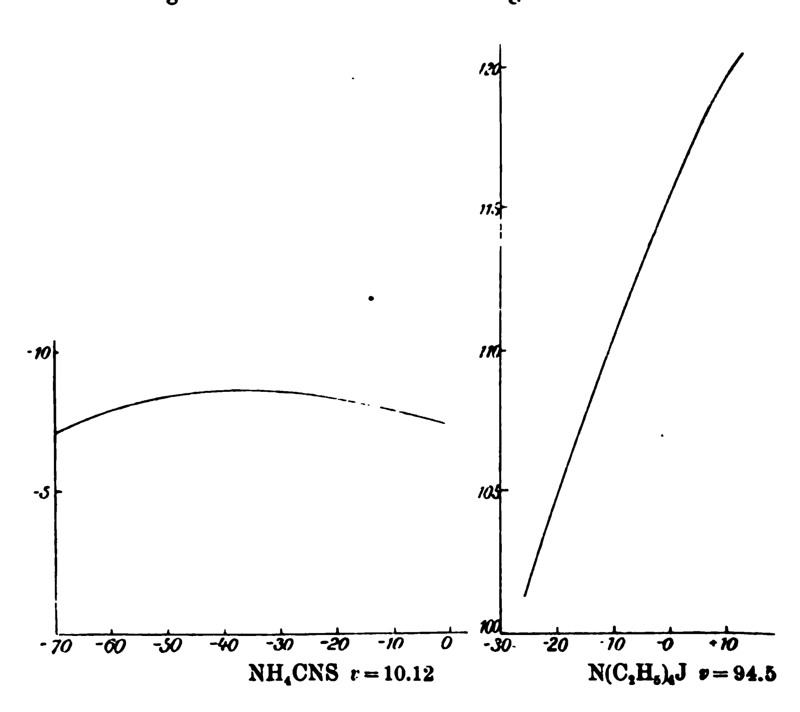


$S(CH_3)_3J$ $v = 33.71$

Fig. 7.

NH_4CNS $v = 101.4$

Fig. 8.



NH_4CNS $v = 10.12$

Fig. 9.

$N(C_2H_5)_4J$ $v = 94.5$

Fig. 10.

Tabelle 48.

5. Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

0.03750 g NH_4CNS in 71.61 g SO_2; $v = 101.4$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−74.0	40.46	40.46	±0.00
−68.0	41.54	41.63	+0.09
−60.1	42.70	42.75	+0.05
−48.0	43.83	43.53	−0.30
−39.0	43.40	43.39	−0.01
−26.0	42.20	42.08	−0.12
−20.0	40.70	41.04	+0.34
−11.0	39.10	38.96	−0.14
0.0	35.71	35.58	−0.13

(S. Figur 8, S. 188.)

Tabelle 49.

6. Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

0.3759 g NH_4CNS in 71.61 g SO_2; $v = 10.12$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−72.0	7.183	7.157	−0.026
−60.0	8.009	8.006	−0.003
−55.0	8.287	8.272	−0.015
−49.5	8.472	8.502	+0.030
−41.2	8.608	8.732	+0.124
−33.1	8.806	8.814	+0.008
−23.9	8.644	8.745	+0.101
−10.0	8.370	8.302	−0.068
0.0	—	7.733	—

(S. Figur 9, S. 188.)

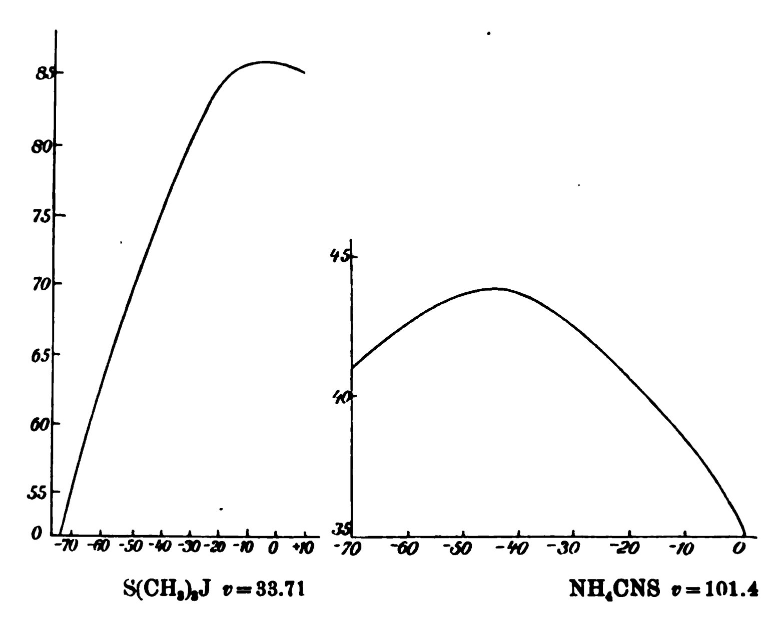
Tabelle 50.

7. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

0.1349 g $N(C_2H_5)_4J$ in 71.19 g SO_2; $v = 94.56$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−24.0	101.5	101.1	−0.4
−18.0	105.2	105.4	+0.2
−12.5	108.7	108.9	+0.2
− 5.0	112.6	113.1	+0.5
0.0	115.8	115.5	−0.3
+ 7.0	118.5	118.3	−0.2

(S. Figur 10, S. 188.)

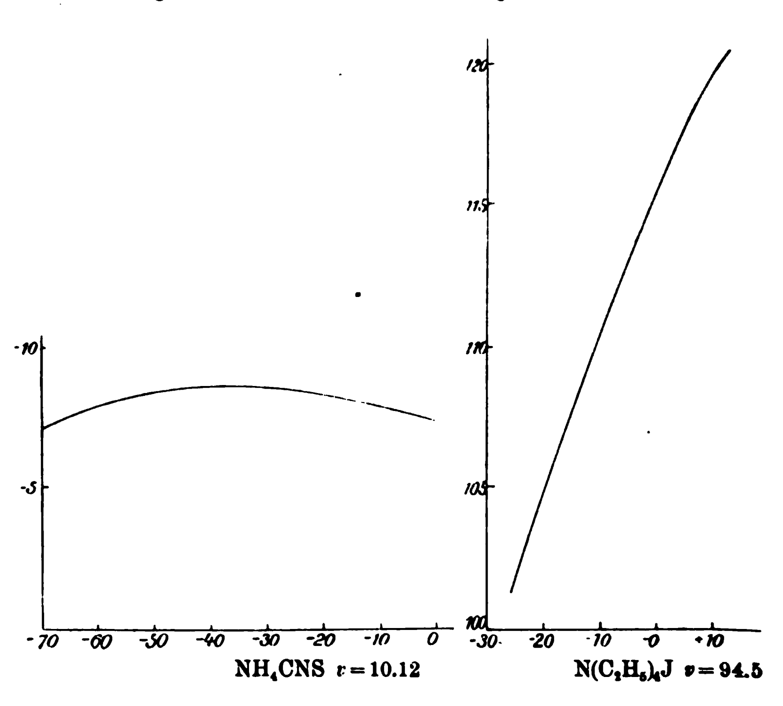


$S(CH_3)_3J$ $v = 33.71$

Fig. 7.

NH_4CNS $v = 101.4$

Fig. 8.



NH_4CNS $v = 10.12$

Fig. 9.

$N(C_2H_5)_4J$ $v = 94.5$

Fig. 10.

Tabelle 48.

5. Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

0.03750 g NH_4CNS in 71.61 g SO_2; $v = 101.4$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−74.0	40.46	40.46	±0.00
−68.0	41.54	41.63	+0.09
−60.1	42.70	42.75	+0.05
−48.0	43.83	43.53	−0.30
−39.0	43.40	43.39	−0.01
−26.0	42.20	42.08	−0.12
−20.0	40.70	41.04	+0.34
−11.0	39.10	38.96	−0.14
0.0	35.71	35.58	−0.13

(S. Figur 8, S. 188.)

Tabelle 49.

6. Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

0.3759 g NH_4CNS in 71.61 g SO_2; $v = 10.12$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−72.0	7.183	7.157	−0.026
−60.0	8.009	8.006	−0.003
−55.0	8.287	8.272	−0.015
−49.5	8.472	8.502	+0.030
−41.2	8.608	8.732	+0.124
−33.1	8.806	8.814	+0.008
−23.9	8.644	8.745	+0.101
−10.0	8.370	8.302	−0.068
0.0	—	7.733	—

(S. Figur 9, S. 188.)

Tabelle 50.

7. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

0.1349 g $N(C_2H_5)_4J$ in 71.19 g SO_2; $v = 94.56$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−24.0	101.5	101.1	−0.4
−18.0	105.2	105.4	+0.2
−12.5	108.7	108.9	+0.2
− 5.0	112.6	113.1	+0.5
0.0	115.8	115.5	−0.3
+ 7.0	118.5	118.3	−0.2

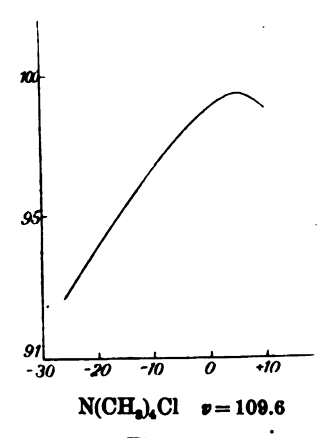
(S. Figur 10, S. 188.)

Tabelle 51.

8. Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$.

0.0571 g $N(CH_3)_4Cl$ in 69.89 g SO_2; $v = 109.6$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
−24.0	93.30	92.75	−0.55
−18.0	95.23	95.44	+0.21
−10.5	97.72	97.95	+0.23
− 4.5	99.13	99.25	+0.12
0.0	100.1	99.83	−0.27
+ 7.0	100.3	100.05	−0.25



$N(CH_3)_4Cl$ $v = 109.6$

Fig. 11.

Gehen wir nunmehr an die Diskussion der gewonnenen Werte. Die Betrachtung der oben mitgeteilten Zahlen und Kurven lehrt 1. dafs die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen bei der Erniedrigung der Temperatur wächst; in einem von der Natur des gelösten Stoffes und von seiner Konzentration abhängigen Punkt erreicht sie den höchsten Wert, um nachher — bei weiterer Abkühlung — wieder zu fallen. 2. Die gezeichneten Kurven tragen eine parabolische Form zur Schau, und in der That läfst sich die parabolische Gleichung zweiten Grades: $y = A + Bx + Cx^2$ ziemlich gut mit den gefundenen Zahlen in Einklang bringen: es lassen sich die Konstanten A, B, C so wählen, dafs die mit Hilfe der obigen Gleichung berechneten x-Werte sich nicht wesentlich von den ermittelten Werten der molekularen Leitfähigkeit unterscheiden (vergl. die Kolonnen für $\mu_{beob.}$ und $\mu_{ber.}$ in den bez. Tabellen).

In unserer Beziehungsweise lautet die obige Formel:

$$\mu = \mu_0 + At + Bt^2.$$

Darin bezeichnet μ die molekulare Leitfähigkeit der Lösung bei einer beliebigen Temperatur t; μ_0 — die Leitfähigkeit derselben bei 0°; A ist der Temperaturkoëffizient in der Nähe von 0°; B drückt die Abhängigkeit des Temperaturkoëffizienten von der Temperatur aus. Bei derjenigen Temperatur, bei welcher μ den maximalen Wert besitzt, mufs nach den Regeln der Differentialrechnung

$$\frac{d\mu}{dt} = A + Bt = 0$$

sein. Daraus läfst sich die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit — $t_{max.}$ — berechnen:

$$t_{max.} = -\frac{A}{B}.$$

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Konstanten und $t_{max.}$-Werte für die untersuchten Lösungen.

Tabelle 52.

Formel:	v	μ_0	A	B	$t_{max.}$ ber.	$t_{max.}$ beob.
KJ	120.3	61.54	−0.2709	−0.006306	−21.48	−20°
	12.09	42.73	−0.1388	−0.003971	−17.47	−23 bis −20°
$N(C_7H_7)H_3Cl$	10.84	6.013	−0.1081	−0.0006873	−78.65	$>$ −70°
$S(CH_3)_3J$	38.71	86.21	+0.1070	−0.004854	+11.03	$>$ + 5°
NH_4CNS	101.4	35.58	−0.3498	−0.003837	−45.59	$>$ −39° $>$ −48°
	10.12	7.733	−0.0673	−0.001047	−35.26	−43°
$N(C_2H_5)_4J$	94.56	115.5	+0.4450	−0.006500	+34.23	$>$ + 7°
$N(CH_3)_4Cl$	109.6	99.83	+0.091	−0.008500	+ 5.35	$>$ 0° $>$ +7°

Aus dem Vergleich der obigen Zahlenwerte und des Verlaufes verschiedener Kurven kann man des weiteren folgende Regelmäfsigkeiten ableiten:

3. die Temperatur des maximalen Leitvermögens liegt im allgemeinen um so höher, je gröfser die Leitfähigkeit selbst (μ_0) ist;
4. die Konstante B ist immer negativ, d. h. der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur ab; dieses äufsert sich auch darin, dafs alle Kurven konvex nach oben verlaufen; die Kurven verlaufen steiler bei Lösungen

mit grofser Leitfähigkeit als bei solchen von geringer; desgleichen verlaufen sie auch steiler bei verdünnter als bei konzentrierter Lösung eines und desselben Stoffes.

Beim Vergleich der Temperaturkoëffizienten von wässerigen Elektrolyten mit den soeben im flüssigen Schwefeldioxyd erhaltenen erkennen wir folgendes:

1. Während bei verdünnten wässerigen Salzlösungen allgemein der Temperaturkoëffizient in mittlerer Temperatur (um $+18^0$ C.) 0.020–0.023 beträgt[1] und positiv ist, besitzen die Lösungen von Neutralsalzen in Schwefeldioxyd einen von Fall zu Fall verschiedenen Temperaturkoëffizienten, der in der Nähe von 0^0 C. meist negativ ist und zwischen +0.445 bis – 0.35 variiert.
2. Hierbei haben die am schwächsten leitenden (am wenigsten dissoziierten) Salze negative, die am besten leitenden Elektrolyte aber positive Koëffizienten (vergl. den Verlauf der Kurven).
3. Während bei wässerigen Salzlösungen die Temperaturkoëffizienten der am stärksten dissoziierten (gut leitenden) Elektrolyte im allgemeinen um so kleiner sind, je gröfser das molekulare Leitvermögen ist (Kohlrausch),[2] ist in Schwefeldioxyd das umgekehrte der Fall, indem z. B. das Salz $N(C_2H_5)_4J$ die höchste Leitfähigkeit und den höchsten positiven Temperaturkoëffizienten besitzt.
4. Hinsichtlich der Abhängigkeit der Temperaturkoëffizienten von der Konzentration gilt der Satz, dafs bei Steigerung der Konzentration der Temperaturkoëffizient abnimmt (vergl. Fig. 4 mit 5 und Fig. 8 mit 9), — dieses Ergebnis stimmt mit dem Verhalten der wässerigen Salzlösungen[3] überein.
5. Was die Veränderung der absoluten Werte der Temperaturkoëffizienten mit steigender Temperatur betrifft, so nehmen sie zu bei schlecht leitenden Elektrolyten und nehmen ab bei den guten Leitern, — in wässerigen Lösungen[4] nehmen die Temperaturkoëffizienten mit steigender Temperatur bei den Salzen zu, bei den Säuren ab.

[1] Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen, S. 118.
[2] Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 101; **9**, 339.
[3] Kohlrausch-Holborn, l. c.
[4] Arrhenius, l. c.

Aus dem Dargelegten ist zu erkennen, dafs die Elektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd auch in Bezug auf den Temperaturkoëffizienten ein eigenartiges Verhalten besitzen; man kann sagen, dafs dasjenige, was in wässerigen Lösungen zu den Ausnahmen gehört, hier die Regel bildet. Zurückkommend auf das oben über die Ursachen der negativen Temperaturkoëffizienten Gesagte, müssen wir konstatieren, dafs die meisten der oben geschilderten Neutralsalze — in Schwefligsäurelösung — bei ihrer Dissoziation in Ionen Wärme entwickeln müssen (also negative Dissoziationswärme haben), da sie bei steigender Temperatur in ihrer Dissoziation zurückgehen (d. h. eine abnehmende Leitfähigkeit haben), ein Schlufs, der nur unter der Annahme gilt, dafs die Reibung hierbei nicht zunimmt, was ebenfalls die Abnahme der Leitfähigkeit bewirken würde, jedoch vorderhand als unwahrscheinlich betrachtet werden mufs. Von einer Berechnung dieser Dissoziationswärmen[1] mufs jedoch abgesehen werden, da hierzu die Neutralisationswärmen der Säuren und Basen in Schwefeldioxyd und der Dissoziationsgrad derselben bekannt sein, bezw. erst ermittelt werden müssen.

Schliefslich sei noch folgendes betont: Während in wässerigen Lösungen die (binären) Neutralsalze, praktisch gesprochen, denselben Temperaturkoëffizienten haben und bei mittleren Temperaturen und Verdünnungen ($v = 32$, bezw. 1024) direkt vergleichbar sind, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, ihre Leitfähigkeiten bei maximaler Verdünnung (μ_∞) nach der gleichen Formel zu berechnen,[2] ist in Schwefligsäurelösungen diese Möglichkeit ausgeschlossen; gleichzeitig ist es unmöglich, für die verschiedenen Salze bei denselben mittleren Temperaturen direkt vergleichbare Werte für den Grad der Dissoziation zu ermitteln, da derselbe von Elektrolyt zu Elektrolyt und von Temperatur zu Temperatur verschieden ist, indem ja jedes Salz seinen eigenen Temperaturkoëffizienten und seine eigene Maximaltemperatur besitzt.

B. Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen, bezw. bei der kritischen Temperatur.

Ermittelungen der Leitfähigkeit bis hinauf zur kritischen Temperatur und oberhalb derselben sind bisher in durchaus ungenügender

[1] Vergl. auch: Jahn, *Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 89; Rudolphi, ebendas. **17**, 284; Euler, ebendas. **21**, 268.

[2] Bredig, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 198.

Weise angestellt worden: im ganzen haben wir nur drei Angaben in der Litteratur auffinden können, wobei denselben ungeeignete Versuchsobjekte oder nicht einwandsfreie Versuchsanordnung zu Grunde liegen. MALTBY[1] hat das Salzsäuregas (HCl) in Äther bei der kritischen Erscheinung untersucht und gefunden, dafs auch bei der kritischen Temperatur die Lösung noch elektrisch leitend ist; da diese Messungen nur orientierenden Charakter haben sollten, so wurden weder besondere Mafsregeln getroffen, um die beiden Stoffe rein und wasserfrei herzustellen, noch wurde die Leitfähigkeit quantitativ ermittelt; — aus den qualitativen Daten ist zu ersehen, dafs die Substanzen während des Versuches eine chemische Veränderung erlitten haben müssen. BARTOLI[2] hat keine Lösungen, sondern einige freie Lösungsmittel auf ihre elektrische Leitfähigkeit bei der kritischen Temperatur studiert; während Benzol bei allen Temperaturen ein Nichtleiter war, besafsen Methylalkohol und Schwefeldioxyd geringe Leitfähigkeit, welche sie aber oberhalb der kritischen Temperatur vollkommen einbüfsten. Die dritte Angabe rührt von FRANKLIN und KRAUS[3] her, welche auf Grund der Leitfähigkeit des Schwefels im flüssigen Ammoniak den allgemeinen Schlufs ableiten, dafs Lösungen in NH_3 die Eigenschaft der Stromleitung auch oberhalb der kritischen Temperatur beibehalten. Es will uns jedoch scheinen, dafs solch ein Schlufs nicht berechtigt ist, da nur ein einziges Objekt gemessen wurde, welches zudem noch mit dem Lösungsmittel reagierte; aus den von FRANKLIN und KRAUS gefundenen Zahlen, bezw. Kurven, möchten wir gerade das Umgekehrte behaupten: sämtliche Kurvenäste für die sechs Substanzen, die in Ammoniak noch oberhalb der Maximaltemperatur untersucht wurden (d. h. oberhalb $+12^0$ C. und unterhalb der kritischen Temperatur $+130^0$ C.), laufen bei ihrer Verlängerung bis zur Abscissenaxe mit genügender Schärfe im kritischen Punkte zusammen und weisen für μ den Wert $= 0$ auf. — Aus den zitierten Arbeiten dürfte klar sein, dafs bisher noch keine Daten an einwandsfreien Elektrolyten vorliegen, welche die Frage bestimmt beantworten könnten: Existiert in Lösungen auch bei der kritischen Temperatur eine elektrolytische Dissoziation?[4]

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 152.

[2] *Gazz. chim. Ital.* 25 I (1895), 205.

[3] *Am. Chem. Journ.* 24 (1900), 89. Vgl. MOISSAN, *Compt. rend.* 132 (1901), 510.

[4] Nachträglich ist uns eine kurze Mitteilung von HAGENBACH (*Physikal. Zeitschr.* 1, 481) zu Gesicht gekommen, in welcher die obige Frage bejaht

Hinsichtlich der Versuchsanordnung möchten wir noch einen Hinweis machen; durch die Untersuchungen von Fürst Galitzin und Wilip[1] ist das eigentümliche Phänomen nachgewiesen worden, daſs bei und selbst mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur die Substanzen in verschiedenen Schichten Dichtenunterschiede von 14 % bis zu 35 % haben können, was darauf zurückzuführen ist, daſs infolge von Siedeverzügen auch oberhalb des kritischen Punktes die flüssige Phase bestehen kann; — bei guter Durchrührung der Schichten verschwinden die Unterschiede und das Rohr ist nunmehr mit einer homogenen Substanz gefüllt. Wenn wir diese Thatsachen auch auf die obigen Messungen übertragen, so werden wir sagen müssen, dsſs das beobachtete Verschwinden des Meniskus der auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersuchten Lösungen und Flüssigkeiten durchaus nicht die Möglichkeit ausschlieſst, daſs in den unteren der Widerstandsgefäſse, d. h. um die Elektroden herum, die flüssige Phase bestanden hat, — das Auftreten einer geringen Leitfähigkeit in den angeführten Fällen (bei Maltby, Franklin-Kraus) würde alsdann selbstverständlich sein; diese Erklärung erscheint uns um so berechtigter zu sein, als thatsächlich seitens der genannten Forscher keine Schritte gethan wurden, um die Möglichkeit einer Schichtenbildung zu verhindern oder eine Durchrührung des Rohrinhaltes und eine Beseitigung des Siedeverzuges zu erwirken.

Zusammenfassend müssen wir bemerken, daſs die bisherigen Versuche zur Ermittelung der etwaigen elektrischen Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten bei der kritischen Temperatur weder in Bezug auf die gewählten Objekte, noch in Bezug auf die angewandten Methoden einwandsfrei gewesen sind, wodurch das ganze Problem nach wie vor offen ist.

Doch auch von anderen Gesichtspunkten aus ist die Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit bei den kritischen Zuständen von besonderem Interesse, weil die bestimmt lautenden Resultate solcher Untersuchungen als ein wichtiger Beitrag zur Lösung der fundamentalen Frage dienen konnten, ob die Leitfähigkeitsphänomene ausschlieſslich an den flüssigen Zustand gebunden sind, oder auch in Gasform fortbestehen können. Bekanntlich ist an Gasen elektrische Leitfähigkeit nur bei auſserordentlich geringen Drucken

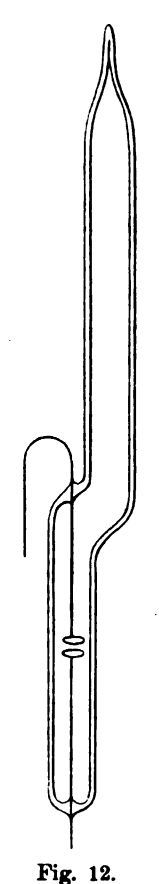
---

wird. Vergl. die inzwischen erschienene ausführliche Mitteilung: Drude's *Annalen* [4] 5 (1901), 276.

[1] Fürst Galitzin und Wilip, *Bullet. Acad. St.-Pétersb.* [5] 11 (1899), 117.

beobachtet worden, und es ist noch eine offene Frage, ob dieselbe ebenso wie bei flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) Leitern, elektrolytischer Natur ist.

Bei den kritischen Zuständen, bezw. oberhalb der kritischen Temperatur werden ja die Flüssigkeiten mit den Gasen identisch. Da das flüssige Schwefeldioxyd eine verhaltnismäfsig niedrige kritische Temperatur hat (im Mittel aus den vorhandenen Angaben ist $\vartheta = +157^0$ C.), wobei sein kritischer Druck ebenfalls einen Betrag aufweist, der für die Widerstandsfähigkeit der Mefsgefäfse noch nicht allzu gefährlich ist ($\pi = 79$ Atm.); da das Schwefeldioxyd für zahlreiche Salze ein gutes Lösungsmittel darbietet; da vorläufige Versuche ergaben, dafs es möglich ist, solche Stoffe (Salze) auszuwählen, die selbst oberhalb der kritischen Temperatur in dem gasförmigen Schwefeldioxyd gelöst bleiben; da die oben mitgeteilten Mefsergebnisse die elektrolytische Dissoziation dieser Salze von dem Erstarrungspunkte des Schwefeldioxyds an bis oberhalb seiner normalen Siedetemperatur erwiesen hatten, — so dürfte das Schwefeldioxyd ein Solvens und Ionisierungsmittel sein, das allen bisher angewandten überlegen und überaus geeignet ist, die aufgeworfenen Fragen präzis zu beantworten. — Es sei schon hier gesagt, dafs die unten mitzuteilenden Versuche die Frage nach der Leitfähigkeit der Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur dahin entschieden haben, dafs diese Gröfse, wie die Oberflächenspannung, Verdampfungswärme und andere für den flüssigen Zustand charakteristischen Eigenschaften, beim kritischen Punkt praktisch gleich Null wird.


Fig. 12.

Versuchsanordnung. Diese Versuche wurden in Röhrchen von der in Fig. 12 in $^2/_3$ natürlicher Gröfse abgebildeten Gestalt angestellt. Die Röhrchen wurden mit der zu untersuchenden Substanz beschickt, dann mit flüssigem Schwefeldioxyd annähernd zu $^1/_3$ gefüllt und sorgfältig zugeschmolzen. Die eingeschmolzenen Platindrähte tauchten in Quecksilbernäpfchen, welche mit dem Rheostat und der Mefsbrücke in leitende Verbindung gebracht waren. Als Bad diente ein mit Vaselinöl gefülltes Becher-

glas, welches langsam erwärmt wurde; ein von der Turbine bewegtes Rührwerk bewerkstelligte den Temperaturausgleich. Von Zeit zu Zeit wurde an dem Thermometer die Temperatur des Ölbades abgelesen und die zugehörige Leitfähigkeit an der Brücke abgemessen. Nachdem die kritische Temperatur erreicht war, wurde die Flamme unter dem Ölbad abgedreht und die Leitfähigkeiten nochmals bei der Abkühlung gemessen. Aufserdem wurde das Röhrchen in umgekehrter Stellung auf die Leitfähigkeit der Gasphase untersucht.

In der Auswahl des Materials war man dadurch beschränkt, dafs sich manche Salze beim Erwärmen ausschieden (z. B. KJ, RbJ, NaJ), andere wiederum (NH_4J, NH_4CNS) sich zersetzten. Auch genügte die Widerstandsfähigkeit der Röhrchen nicht immer den Druckanforderungen.

In den mitgeteilten Tabellen bezeichnet: t — die Temperatur des Bades, W — den eingeschalteten Widerstand, a — den Brückenabstand in Centimetern, l — die spezifische Leitfähigkeit der Lösung. Wo die Konzentration der Lösung bekannt war, wurde aufserdem μ — die molekulare Leitfähigkeit berechnet.

Tabelle 53.

Chlorwasserstoff.

Bei -10^0 gesättigte Lösung von HCl in SO_2.

t	W	a	$l \cdot 10^6$
25	2000	3.7	3.9
55	2000	2.4	2.6
75	2000	1.9	2.0
95	2000	1.2	1.2
115	2000	0.7	0.7
135	2000	0.8	0.8
145	4000	0.6	0.3
150	4000	0.4	0.2
155	4000	0.2	0.1
158 (Kr. Temp.)	4000	0.0	0.0
145	4000	0.3	0.1
135	4000	0.4	0.2
115	2000	0.4	0.4
95	2000	1.0	1.0
75	2000	1.5	1.5
20	2000	2.9	3.1

(S. Fig. 13, S. 198.)

Tabelle 54.

Chinolin, C_9H_7N.

t		W	a	$l \cdot 10^5$
20		1000	20.8	54.4
55		1000	13.5	32.2
75		1000	8.6	19.5
95		1000	8.9	20.3
115		1000	7.8	17.6
135		1000	5.5	12.0
145		1000	4.3	9.3
150		1000	3.6	7.7
155		1000	3.2	6.8
160		1000	3.3	7.0
165		1000	1.6	3.3
170		1000	0.9	1.9
175	(Kr. Temp.)	2000	0.9	0.8
180			Explosion.	

HCl

Fig. 13.

Chinolin

Fig. 14.

$N(C_5H_{11})_3HJ$

Fig. 15.

Tabelle 55.

Triamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_3HJ$.

0.007 g $N(C_5H_{11})_3HJ$ in 1 ccm SO_2. $v = 50.7$.

t		W	a	$l \cdot 10^5$	μ
50		1000	23.5	63.5	3.21
60		1000	20.3	52.7	2.67
80		1000	15.4	37.7	1.91
100		1000	10.6	24.7	1.25
120		1000	6.4	14.1	0.71
140		1000	3.2	6.8	0.34
150		1000	1.9	3.7	0.19
155		2000	3.0	3.1	0.16
160	(Kr. Temp.)	4000	0.5	0.2	0.01
150		1000	1.3	2.7	0.14
80		1000	15.5	37.9	1.93
60		1000	20.2	52.3	2.65
50		1000	23.8	64.6	**3.27**
15		1000	29.7	87.3	4.32

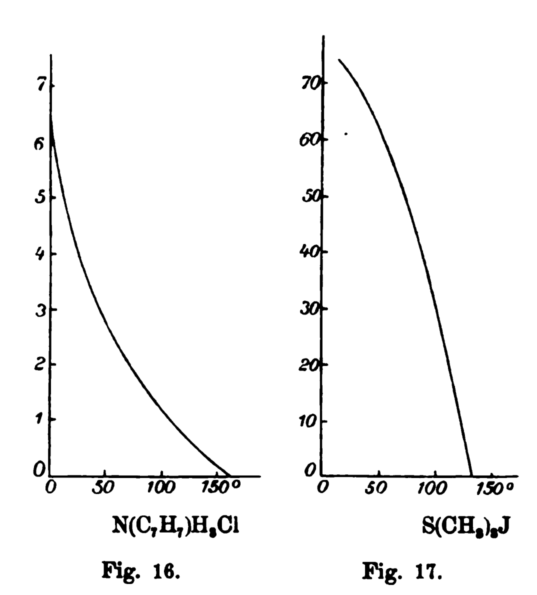
Tabelle 56.

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$.

0.013 g $N(C_7H_7)H_3Cl$ in 1 ccm SO_2. $v = 11$.

t	W	a	$l \cdot 10^6$	μ
15	1000	18.2	45.9	5.05
40	1000	13.4	31.6	3.48
60	1000	9.5	21.7	2.39
80	1000	6.7	14.7	1.62
100	1000	4.2	7.9	0.87
120	1000	2.4	5.2	0.57
140	1000	1.2	2.5	0.27
150	2000	1.4	1.4	0.17
155	2000	1.3	1.2	0.14
{157 (Kr. Temp.)	2000	0.9	0.8	0.1 }
{160	4000	1.1	0.6	0.06}
150	4000	0.6	0.2	0.02
140	2000	1.3	1.2	0.13
130	2000	2.1	2.1	0.23
100	2000	6.5	7.0	0.77
80	1000	5.6	12.2	1.34
60	1000	7.8	17.6	1.94

Anmerkung: Die Thatsache, dafs die μ-Werte beim Abkühlen des Versuchsobjektes, unterhalb der kritischen Temperatur, noch weiter sinken, statt wiederum anzusteigen, läfst sich durch thermische Ungleichheiten deuten.



$N(C_7H_7)H_3Cl$ — Fig. 16.

$S(CH_3)_3J$ — Fig. 17.

Tabelle 57.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$.

0.006 g $S(CH_3)_3J$ in 1 ccm SO_2. $v = 34$.

t	W	a	$l \cdot 10^5$	μ
15	100	9.9	228.0	77.75
40	100	9.2	209.0	71.1
60	100	8.2	184.0	62.6
80	100	6.5	143.0	48.6
100	100	4.0	86.9	29.6
120	400	1.5	7.9	2.7
130	1000	1.0	2.1	0.7
140	2000	0.7	0.6	0.2
>140		Explosion.		

Die in den Tabellen niedergelegten Daten sind zur Veranschaulichung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur graphisch dargestellt worden (auf der Abscissenaxe — die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe — die Leitfähigkeiten, vergl. Fig. 13 bis 17).

Aus einer Betrachtung der Kurven ergiebt sich, dafs die Leitfähigkeit bei der Zunahme der Temperatur annähernd geradlinig fällt; die Kurve schneidet die Abscissenaxe im kritischen Punkt. Die Kurven haben hier einen anderen Verlauf, als für die niederen Temperaturen; die Abweichung von der Parabelgestalt läfst sich einerseits durch die thermische Nachwirkung, andererseits aber auch dadurch erklären, dafs hier ein neuer Parameter, nämlich der Druck, auftritt, welcher sowohl die Konzentration, als auch den Dissoziationsgrad beeinflussen kann.

Es ergiebt sich, dafs bei oder oberhalb der kritischen Temperatur die geprüften Stoffe (Elektrolyte) praktisch zu Nichtleitern werden. Dafs das Abnehmen und schliefsliche Verschwinden der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Fall nicht auf eine etwaige Zersetzung des Elektrolyten — z. B. chemische Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel, oder eine thermolytische Dissoziation — zurückgeführt werden kann, zeigen die Umkehrungen der Versuche, wobei, bei rückläufiger Abkühlung der Substanzen, die vorher beobachteten Werte für das Leitvermögen wieder erscheinen. Hiermit soll nicht behauptet werden, dafs jegliche Spur von Zersetzung trotz der hohen Temperatur vermieden sei, — ein Durchmustern der Tabellen zeigt, dafs bei einzelnen Substanzen eine —

freilich nur geringfügige — Zersetzung eingetreten sein mag, indem bei der Umkehrung der Versuche etwas kleinere Werte für die Leitfähigkeit beobachtet wurden, als ursprünglich vor dem Erwärmen oder bei langsamem Erhöhen der Temperatur notiert worden war. Auffallend ist die Fähigkeit des Chinolins, in Schwefeldioxyd einen Elektrolyten zu liefern;[1] da Chinolin als tertiäre Base an sich keine Ionen liefern kann, so ist in diesem Fall eine vorherige Salzbildung anzunehmen; es kann als wahrscheinlichste Annahme gelten, dafs folgende Reaktion Platz greift:

$$\underset{III}{C_9H_7N} + \underset{IV}{SO_2} = C_9H_7\underset{V}{N}\equiv\underset{VI}{S}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix};$$

dieses Salz könnte sich nach folgendem Schema ionisieren:

$$C_9H_7N\equiv SO_2 = \underset{(++)}{C_9H_7\overset{V}{N}} + \underset{(--)}{\overset{VI}{S}O_2}.$$

Da die Bildung des Elektrolyten beim Lösen des Chinolins in flüssigem Schwefeldioxyd sofort und selbst bei Temperaturen weit unter 0° stattfindet, so dürfte die Annahme einer Einwirkung des SO_2 auf Chinolin unter Platzwechsel eines Wasserstoffatoms oder unter Verkettung mit einem Kohlenstoffatom ohne weiteres ausgeschlossen sein.

Analog dem Chinolin verhalten sich auch andere tertiäre Basen, z. B. Pyridin, α-Pikolin.

Zur Illustration des Gesagten seien die Messungsergebnisse hierhergesetzt ($t = 0°$).

Chinolin, C_9H_7N, MG = 129.1.

v	21.4	109	376
μ	0.69	1.34	2.62

Pyridin, C_5H_5N, MG = 79.09.

v	3.16	9.66	55.3
μ	0.50	0.82	1.63

α-Pikolin, $C_5H_5N(CH_3)$, MG = 93.11.

v	6.81	16.22	48.7
μ	1.40	2.74	4.54

Für sämtliche tertiäre Stickstoffbasen $R\equiv N$ müssen wir daher die Möglichkeit der Bildung des positiven Ions $\underset{(++)}{R\equiv N}$ zulassen.

In gleicher Weise verhalten sich auch tertiäre Basen anderer Elemente, z. B. das Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, welches für

[1] Vergl. Walden, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 376.

$v = 97.7$ die molekulare Leitfähigkeit $\mu = 0.70$ ergab und beim Zusatz von Methyljodid, CH_3J, ein Ansteigen auf $\mu = 10.24$ zeigte (Bildung von Triphenylmethylphosphoniumjodid!).

Es sei angefügt, dafs auch im flüssigen Ammoniak abnorme Elektrolyte existieren, bezw. sich bilden können; so z. B. liefern nach Franklin und Kraus[1] Nitrokohlenwasserstoffe (Nitromethan, Trinitrotoluol u. a.), Sulfosäureamide (Benzolsulfamid, Methoxybenzolsulfamide) sehr gute Leiter. Auch hier möchten wir annehmen, dafs Salze entstehen, etwa:

$$CH_3NO_2 + NH_3 = CH_2 : N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O(NH_4) \end{matrix} \text{ bezw.}$$

$$C_6H_5SO_2NH_2 + NH_3 = C_6H_5 : S \begin{matrix} O \\ \leqslant O(NH_4) \\ \searrow NH \end{matrix} \text{ u. s. w.}$$

Zum Schlufs sei noch die folgende Bemerkung hier ausgesprochen: die Thatsache, dafs bei der kritischen Temperatur $\mu = 0$ wird, verlangt ihrerseits einen negativen Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit, bezw. ein Maximum der letzteren, falls bei niedrigen Temperaturen ein positiver Temperaturkoëffizient existiert.

Im Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten, namentlich hinsichtlich der Herstellung verdünnter Lösungen von genauem Salzgehalt und beim Einbringen der kleinen Flüssigkeitsmengen ohne Konzentrationsänderung und Verlust in die Widerstandsgefäfse, sowie beim Verschmelzen der letzteren, wobei stets das flüchtige Lösungsmittel teilweise verdampft, — können die von uns erhaltenen Zahlen für die spezifischen und molekularen Leitfähigkeiten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben; ihren Zweck jedoch erfüllen sie vollkommen, indem sie ein deutliches Bild von dem Verhalten der gelösten Elektrolyte bei den kritischen Zuständen darbieten, d. h. den Beweis erbringen, dafs die elektrolytische Dissoziation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft ist. Wenn man ohne jede vorgefafste Meinung das Problem betrachtet, so wird man doch zugeben, dafs dieses Resultat unerwartet erscheint: es ist ja unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur derselbe Elektrolyt in demselben Ionisierungsmittel gelöst, es hat sich nur die Konzentration der Lösung auf die Hälfte oder auf ein Drittel vermindert, da das Volumen bei der kritischen Temperatur um das

[1] *Am. Chem. Journ.* **23** (1900), 291 ff.

Doppelte oder Dreifache gestiegen ist, — trotzdem tritt ein Verlust der elektrolytischen Dissoziation ein. Es mufs also der flüssige Zustand als solcher alle diejenigen Faktoren besitzen, welche den gasförmigen Molekeln abgehen und die notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Ionenspaltung bilden. Es entsteht nun von selbst die Frage: welches sind diese Faktoren?

A. Die erste Beantwortung dieser Frage versuchten THOMSON[1] und NERNST[2] zu geben; unabhängig von einander gingen sie von der Vorstellung aus, dafs elektrostatische Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyts eine hervorragende Rolle bei der elektrolytischen Dissoziation spielen und dafs „je gröfser die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, um so gröfser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Dissoziation gelöster Stoffe sein.“ Durch Experimente an den damals bekannten ionisierenden Solventien konnte NERNST nachweisen, dafs: 1. ein deutlicher Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissoziation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bestehe, und 2. dafs ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil zweifellos noch andere mafsgebende Faktoren vorhanden sind. Die in der Folgezeit wiederholt angestellten Prüfungen haben ergeben, dafs im allgemeinen die THOMSON-NERNST'sche Regel zutrifft.[3]

B. Die Zurückführung der dissoziierenden Kraft des Mediums auf chemische Faktoren (Konstitution des Lösungsmittels Natur der Elemente) ist zuerst von CIAMICIAN,[4] dann von CATTANEO,[5] namentlich aber von BRÜHL[6] mit praktischem Erfolg versucht worden; namentlich BRÜHL hat die Frage eingehend untersucht und dahin beantwortet, dafs es vor-

---

[1] J. J. THOMSON, *Phil. Magaz.* [5] **36** (1893), 320.

[2] W. NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 531; Theor. Chemie, 2. Aufl., 365 (1898).

[3] EULER, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 619; JONES, ebendas. **31**, 114; ABEGG, *Zeitschr. Elektrochem.* **5**, 353; LINCOLN, *Journ. Phys. Chem.* **3**, 493; KAHLENBERG und LINCOLN, ebendas. **3** (1899), 18. CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 224; WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **29**, 391.

[4] CIAMICIAN, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 403.

[5] CATTANEO, *Rend. Acad. Linc.* [5] **4** II (1895), 63. 73.

[6] BRÜHL, *Berl. Ber.* 28 (1895), 2847. 2866; *Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 514; **27**, 319; **30**, 3.

nehmlich disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwertiger Atome sind, die hier in Betracht kommen, so z. B. des Sauerstoffs im Wasser, des Stickstoffs im flüssigen Ammoniak, und in den Cyanverbindungen u. s. w. Der BRÜHL'sche Satz lautet: Nur solche Medien können gute Dielektrika und Dissoziatoren sein, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen, — dieser Satz ist jedoch nicht ohne weiteres umkehrbar.[1]

C. Schon OBACH[2] hatte nachgewiesen, dafs zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Verdampfungswärme eine augenscheinliche Proportionalität besteht; da nun nach NERNST Dielektrizitätskonstante und dissoziierende Kraft parallel gehen, so mufs auch zwischen der Verdampfungswärme und der dissoziierenden Kraft eine Proportionalität bestehen: dieser Satz wurde erst unlängst von BRÜHL[3] ausgesprochen und durch den Begriff der „Medialenergie“ erweitert, d. h. derjenigen Energie der Lösungsmittel, durch welche die Aggregatspaltung, dielektrische Scheidung, Tautomerisation und Ionisation bewirkt werden, wobei andererseits auch eine Korrelation besteht zwischen der „Medialenergie“ und der Verdampfungswärme, Schmelzwärme und spezifischen Wärme. An der Hand eines umfangreichen Zahlenmateriales konnte BRÜHL zeigen, dafs eine strenge Proportionalität zwischen diesen Gröfsen und der dissoziierenden Kraft allerdings nicht vorhanden, aber eine Korrelation im grofsen und ganzen unzweifelhaft ist.

D. Auf einen anderen Zusammenhang hatte (bereits 1897) CROMPTON[4] hingewiesen, nämlich auf die Proportionalität zwischen dem Assoziationsgrad des Lösungsmittels und seiner dissoziierenden Kraft. Dieselbe Relation ist alsdann eingehender von DUTOIT, ASTON und FRIDERICH[5] behandelt worden, wobei sie noch den Viskositätskoëffizienten herangezogen haben; diese Forscher stellten

[1] Vergl. auch: KAHLENBERG-LINCOLN, *Journ. Phys. Chem.* **3** (1899), 24. 484. 493; EULER, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 624: TOLLOCZKO, ebendas. **30**, 709; WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 222.

[2] OBACH, *Phil. Magaz.* [5] **32** (1891), 113.

[3] BRÜHL, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 42; **27**, 319.

[4] CROMPTON, *Journ. Chem. Soc.* **71** (1897), 925.

[5] DUTOIT-ASTON, *Compt. rend.* **125**, 240; DUTOIT-FRIDERICH, *Bullet. soc. chim.* [3] **19** (1898), 321.

die Thesen auf, dafs 1. die Leitfähigkeit von Elektrolyten, die in einem nichtpolymerisierten Lösungsmittel gelöst sind, Null ist, 2. dafs für denselben Elektrolyten die Werte von μ_∞ in verschiedenen Lösungsmitteln in direkter Funktion mit dem Grad der Polymerisation, in umgekehrter Funktion mit dem Viskositätskoëffizienten des Lösungsmittels stehen.

Die experimentelle Prüfung dieser Thesen von Dutoit-Aston-Friderich hat gezeigt, dafs allerdings in den weitaus meisten Fällen polymerisierte Stoffe hohe Dielektrizitätskonstanten haben, andererseits auch in nichtpolymerisierten Lösungsmitteln elektrolytische Dissoziation konstatiert werden kann, und 3. dafs es auch polymerisierte Solventien ohne dissoziierende Kraft giebt.[1]

E. Schon oben (S. 181 f.) haben wir der Hypothesen in Kürze gedacht, welche eine Assoziation des Lösungsmittels mit dem Elektrolyten, bezw. eine Assoziation mit den Ionen als Grundbedingung oder als Begleiterscheinung der elektrolytischen Dissoziation ansehen. Unter der plausiblen Annahme, dafs derartige Assoziationen nur möglich sind, wenn ungesättigte Valenzen in Wirkung treten können, müssen wir zugeben, dafs sowohl die Lösungsmittel (z. B. H_2O, NH_3 u. a.), als auch die Ionen ungesättigte oder Residualaffinitäten haben oder aber — beim Lösen erwerben. Da ähnliche Betrachtungen den Brühl'schen Hypothesen zu Grunde liegen, so gehören die erwähnten Ansichten unter das Prinzip B.

In der Tabelle 58 haben wir versucht, eine Zusammenstellung der häufigsten Lösungs- und dissoziierenden Mittel zu liefern, wobei gleichzeitig die unter *A—D* dargelegten physikalischen Daten beigefügt worden sind, um dadurch ein anschauliches Bild von der bedingten Gültigkeit der diskutierten Prinzipien zu entwerfen. Es befindet sich: in der Kolumne I der Name und die chemische Formel des Lösungsmittels, unter II die Dielektrizitätskonstanten, meist für Temperaturen von 15—20° C. nach den Angaben von Drude, Thwing, Turner und Coolidge aufgeführt, — wo keine Daten vorlagen, sind annähernde Angaben, wie sie beim Vergleich mit analogen und gemessenen Stoffen wahrscheinlich erscheinen,

[1] Euler, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 627; Lincoln, *Journ. Phys. Chem.* 3 (1899), 485. Centnerszwer, *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1901), 219. Walden, *Z. anorg. Chem.* 29, 391.

Tabelle 58.

I. Name und Formel des Lösungsmittels	II. Dielektrizitäts-konstante bei ca. 20° C.	III. Assoziations-faktor bei ca. 20° C.	IV. Viskosität bei ca. 20° C.	V. Latente Verdampfungs-wärme[4]	VI. Oberflächen-spannung bezw. gehobene Molekelzahl[5]
Wasser, H_2O	81.12[3]	3.7 R.-S.[8]	0.0089 D.-Fr.[9]	536.2	336
Ameisensäure, $HCOOH$	57.0 Dr.[6]	3.6 R.-S.[8]	0.0162[9]	103.7	64.3
Nitromethan, CH_3NO_2	56.4[7 17]	>1.5[8]	—	127 ber.	42.5
Acetonitril, CH_3CN	ca. 40[17]	1.6[8]	0.0037[9]	170.7[15]	52.8
Methylalkohol, CH_3OH	32.5[6]	3.4[8]	0.0055[9]	267	59.8
Propionitril, CH_3CH_2CN	ca. 30[17]	1.77[8]	0.0045[9]	112 Beckm.[11] 135.30, 139 ber.	34.8
Äthylalkohol, CH_3CH_2OH	26.8[3]	2.7[8]	0.011[9]	205.1	38.5
Acetaldehyd, CH_3COH	21.1[6 7]	—	—	136 4	—
Aceton, CH_3COCH_3	20.7[6]	1.0[9]	0.0020[9]	125.3	33.6
Glycerin, $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$	16.5[6], 56.2[7]	2.92,[8] 1.8[9]	5.74[9]	158.4 Beckm.[11]	—
Äthylnitrat, $(C_2H_5ONO_2)$	19.6[6 7 17]	1.0[8]	—	82 ber.	23.5
NH_3	16.2[1]	1.0[2]	—	329 Fr.-Kr.[12]	2460[2]
SO_2	13.75[1 17]	1.0[2]	—	92.45 W.-C.	521[2]
Pyridin, C_5H_5N	ca. 20[17]	0.93[8]	—	101.4[13 15]	31.1
Piperidin, $C_5H_{10}NH$	>20[17]	1.06[8]	—	88.9[13 15]	24.4
Acetylchlorid, CH_3COCl	15.4[6], 25.3[7]	1.06[8]	—	—	—
Methyljodid, CH_3J	7.2[3]	ca. 1.0	—	46.1	18.5
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	5.8[6]	0.99[8]	0.00460[14]	105.8	20.2
Chloroform, $CHCl_3$	5.2[3 6]	1.0[8]	0.00568[14]	58.5	18.6
Äther, $(C_2H_5)_2O$	4.36[3 7]	1.0[8]	0.00242[11]	88.4	21.3

Benzol, C_6H_6	2.29 [3]	1.0 [8]	0.00654 [14]	92.9	27.8
Toluol, $C_6H_5CH_3$	2.31 [6]	1.0	0.077 [14]	83.6	20.1
Anilin, $C_6H_5NH_2$	7.31 [3]	1.05 [8]	—	93.3 (113.9) [16]	25.5
Chinolin, C_9H_7N	8.9 [6, 17]	0.81 [8]	—	—	17.2
Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	15.0 [6, 17]	1	—	—	—
Benzonitril, C_6H_5CN	26.0 [6, 17]	1.02 [8]	—	121 ber.	20.6
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	36.45 [3, 7]	1.0 [8]	—	92 [10]	17.3

[1] COOLIDGE, *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 630; vergl. auch GOODWIN-THOMPSON, *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 338; LINDE, *Wied. Ann.* **56** (1895), 563.

[2] GRUNMACH, *Sitzungsber. der preuss. Akad. d. Wiss.* **38** (1900), 829.

[3] TURNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 385.

[4] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-Chem. Tab., S. 347 (1894); vergl. auch BRÜHL, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 47.

[5] SCHIFF, *Wied. Beiblätter* **8**, 458; **9** (1895), 559; vergl. auch OSTWALD, Lehrbuch I, 528; VOLKMANN, *Wied. Ann.* **56** (1898), 483 ff.

[6] DRUDE, *Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 308.

[7] THWING, ebendas. **14**, 586.

[8] RAMSAY und SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 433; *Journ. Chem. Soc.* **63** (1893), 1089; **65**, 168.

[9] DUTOIT und FRIDERICH, *Bullet. soc. chim.* **19** (1898), 321.

[10] BILTZ, Molekelgewichtsbestimmung, S. 132 (1898).

[11] BECKMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 511.

[12] FRANKLIN-KRAUS, *Am. Chem. Journ.* **21** (1899), 12; dagegen 296.5 nach v. STROMBECK, *Zeitschr. phys. Chem.* **8**, 568.

[13] WERNER, *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 132.

[14] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, S. 284.

[15] LUGININ, *Compt. rend.* **128** (1899), 366.

[16] MARSHALL, *Phil. Magaz.* [5] **43** (1897), 27.

[17] Vergl. die letzten Daten über die Dielektrizitätskonstanten: SCHLUNDT, *Journ. Phys. Chem.* **5** (1901), 165. 511.

beigefügt worden. Unter III stehen die Assoziationsfaktoren, welche nach der Formel von Ramsay und Shields von diesen Forschern, sowie von Dutoit und Friderich ermittelt worden sind; die erwähnte Formel hat die Gestalt $\gamma v^{2/3} = \varkappa(\tau - d)$, worin γ — die in Dynen ausgedrückte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, $v = \frac{M}{s}$ = Volum der von einem Mol eingenommenen Flüssigkeit, $\varkappa$ = der Temperaturkoëffizient der Oberflächenenergie = 2.12 für alle monomolekularen Flüssigkeiten, τ die von der kritischen Temperatur abwärts gezählte Temperatur, und d = ca. 6: der Assoziationsfaktor ist nun diejenige Zahl, mit welcher $\varkappa$ multipliziert werden mufs, um den Temperaturkoëffizienten auf den normalen Wert von 2.12 zu bringen, d. h. es kann angenommen werden, dafs bei solchen Flüssigkeiten, die einen abnormen (niedrigeren) $\varkappa$-Wert haben, das Molekulargewicht M zu klein angenommen worden, bezw. eine Assoziation der Molekeln vorhanden ist.[1] In der Rubrik IV stehen die Daten über die Zähigkeit η bis 20° C., während die Rubrik V die Zahlen für die latente Verdampfungswärme enthält; die mit „berechnet" bezeichneten Zahlen sind nach der Trouton'schen Formel $W = \frac{20.63 \times T}{M}$ berechnet worden. In der letzten Kolumne VI haben wir die „gehobene Molekelzahl N" beigefügt, wie sie von Schiff definiert und ermittelt worden ist, — ihre Beziehung zur Oberflächenspannung ergiebt sich aus der Gleichung: $N = \gamma \cdot \frac{1000}{M}$, worin γ = Oberflächenspannung, M = Molekulargewicht bedeutet.

Beim Durchmustern der verschiedenen Tabellenwerte und beim Vergleich derselben für die verschiedenen Solvenzien erkennen wir unschwer, dafs 1. eine Proportionalität der verschiedenen physikalischen Daten nicht besteht, so haben z. B. Lösungsmittel mit der gleichen Dielektrizitätskonstante meist verschiedene Assoziationsfaktoren und verschiedene Verdampfungswärmen und verschiedene Oberflächenspannung, und vice versa, — 2. Stoffe mit derselben Dielektrizitätskonstante (bezw. demselben Assoziationsfaktor oder der gleichen Verdampfungswärme und der gleichen gehobenen Molekelzahl) eine verschiedene dissoziierende Kraft haben, —

[1] Vergl. jedoch die Bedenken von Nernst, Theoret. Chemie, 2. Aufl., S. 265 (1898).

3. thatsächlich allen stark dissoziierenden Lösungsmitteln sowohl eine hohe Dielektrizitätskonstante, als auch grofse Werte für die Verdampfungswärme und für die gehobene Molekelzahl zukommen, — 4. thatsächlich alle stark dissoziierenden Medien — wie es BRÜHL ausspricht — Elemente enthalten, welche mehrfache (event. ungesättigte) Valenzen enthalten, z. B. Sauerstoff- und Stickstoffatome, — 5. eine Umkehrung dieser Sätze 3 und 4 nicht ohne weiteres zulässig ist, d. h. dafs nicht jedes Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante (bezw. Verdampfungswärme und gehobener Molekelzahl), oder jedes Medium, das (nach der Valenzlehre) ungesättigte Atome enthält, von vornherein ein gutes Dissoziierungsmittel für Elektrolyte sein mufs, — 6. allgemein der Satz gilt, dafs die Einführung von Kohlenstoffatomen und Kohlenstoffringen sowohl die Dielektrizitätskonstanten, als auch die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels herabsetzt, — Derivate des Benzols (und der homologen Kohlenstoffringe, aromatische Reihe) zeigen so deutliche Abweichungen, dafs sie in eine besondere Gruppe eingeordnet werden können. Der Parallelismus zwischen den verschiedenen physikalischen Konstanten beweist aufs neue, dafs sie samt und sonders Funktionen der chemischen Zusammensetzung sind.

Nach MENDELEJEW[1] ist die kritische Temperatur dadurch charakterisiert, dafs a) die Flüssigkeit nicht existiert, sondern in ein Gas übergeht, das trotz Druckerhöhung nicht in die Flüssigkeit sich zurückverwandelt, b) die Kohäsion der Molekeln = 0[2] und c) die latente Verdampfungswärme = 0 wird.[2] — Da nun 1. die Kohäsion der Flüssigkeiten sich in den kapillaren Eigenschaften (Steighöhe, Tropfenbildung u. a.) äufsert, aus denselben aber die Oberflächenspannung oder Kapillaritätskonstante γ ermittelt wird, 2. bei der kritischen Temperatur die Kohäsion der Molekeln Null wird, 3. bei der kritischen Temperatur aber auch die elektrische Leitfähigkeit (bezw. die dissoziierende Kraft des Mediums) den Wert Null erhält, so scheint der Schlufs berechtigt, dafs ein enger Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften existieren mufs, oder mit anderen Worten, dafs die Gröfse der Oberflächenspannung γ (oder die „gehobene Molekelzahl N", wo $N = \gamma \cdot \frac{1000}{M}$) direkt bestimmend ist für die Gröfse der dissoziierenden Kraft

[1] MENDELEJEW, *Ann. d. Chem.* 119 (1861), 1.

[2] Die experimentelle Bestätigung, siehe RAMSAY und SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 454; MATTHIAS, *Ann. chim. phys.* [6] 21 (1890), 69.

Tabelle 59.

Name	Dielektrizitätskonstante		Gehobene Molekelzahl N		Latente Verdampfungswärme
Ameisensäure . .	57.0	DRUDE	64.3	SCHIFF	103.7*
Essigsäure . . .	6.46	„	30.6	„	84.9
Propionsäure . .	3.15 (5.50)	„	21.7	„	—
Buttersäure . .	2.85 (3.16)	„	16.4	„	114.7
Isobuttersäure . .	2.60	„	15.8	„	—
Valeriansäure . .	2.67 (3.06)	„	12.6	„	103.5
Methylalkohol . .	32.5	„	59.8	„	267.4
Äthylalkohol . .	21.7	„	38.5	„	205
Propylalkohol . .	12.3	„	29.0	„	—
Allylalkohol . .	20.6	„	33.8	„	—
Amylalkohol . .	5.4	„	17.4	„	120
Methylformiat .	8.87	„	39.6	„	117.1
Äthylformiat . .	8.27	„	26.8	„	105.3
Propylformiat . .	7.72		20.6		85.3
Isobutylformiat .	6.41		15.8		77.0
Amylformiat . .	5.61		13.3		71.65

* LANDOLT BÖRNSTEIN's Tabellen.

des Lösungsmittels; die gleichen Änderungen betreffen auch die Daten für die Verdampfungswärme, und es kann daher für die letzteren derselbe Schluſs abgeleitet werden. Um diesen Zusammenhang anschaulich darzustellen, sei die nachfolgende Tabelle hergesetzt, die der Reihe der Fettsäuren, -alkohole und -ester entlehnt ist (siehe Tabelle 59).

Es unterliegt keinem Zweifel, daſs ein deutlicher Parallelismus zwischen den Daten für die Dielektrizitätskonstanten, für die „gehobene Molekelzahl“ und meist auch für die Verdampfungswärme besteht.[1] Daſs kein absoluter Parallelismus vorliegt, lieſse sich wohl zum Teil auf folgende Umstände zurückführen. Erstens ist zu

[1] Erwähnt sei noch, daſs die Dielektrizitätskonstanten und die Oberflächenspannung der Salzlösungen höher ist, als die des reinen Wassers, sowie daſs die geschmolzenen Salze — vorzügliche Elektrolyte — eine besonders hohe Oberflächenspannung aufweisen (OSTWALD, Lehrbuch I, 531 f.; EULER, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 625). Vergl. auch WHATMOUGH, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 129. Über den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Oberflächenspannung: HESECHUS, *Jahrb. d. Elektrochem.* 7 (1901), 155; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 II, 131; 32 III, 97; 33 II (1901), 1.

betonen, dafs die Zustände, bei denen die verschiedenen physikalischen Eigenschaften für die einzelnen Medien ermittelt worden sind, keineswegs direkt vergleichbare sind, als Vergleichstemperaturen sollten für alle Stoffe gleiche Bruchteile der kritischen Temperaturen oder die Siedetemperaturen gewählt werden, — statt dessen beziehen sich die Daten für die Dielektrizitätskonstanten auf die Zimmertemperatur (ca. 20° C.), bei derselben Temperatur sind auch die Angaben für den „Assoziationsfaktor" und für die Viskosität ermittelt worden, während andererseits die Werte für die Oberflächenspannung (bezw. gehobene Molekelzahl *N*) und für die latente Verdampfungswärme bei den Siedetemperaturen der entspechenden Solventien bestimmt worden sind. Da nun die Dielektrizitätskonstanten, sowie die „Assoziationsfaktoren" und die Viskosität mit der Temperatur starken und für die verschiedenen Flüssigkeiten ungleichartigen Änderungen unterworfen sind, so sind für einen direkten Vergleich die Bedingungen nicht gegeben, daher ist die Wahrscheinlichkeit einer strengen Proportionalität der diskutierten Eigenschaften von vornherein nicht vorhanden. Zweitens müssen wir noch darauf hinweisen, dafs ein Vergleich der verschiedenen Medien selbst bei korrespondierenden Temperaturen und Zuständen nicht zum gewünschten Ziele zu führen braucht; sämtliche Daten sind ja an den reinen Lösungsmitteln bestimmt worden, sie werden aber modifiziert sowohl durch die Menge, als auch durch die Natur des gelösten Elektrolyten;[1] wenn z. B. die reine Ameisensäure oder das reine Aceton auf Grund der tabellierten hohen Werte für die Dielektrizitätskonstante u. s. w. eine hohe dissoziierende Kraft haben sollten, so folgt aus den Versuchen, dafs diese Stoffe für Salze, wie KCl, KJ, KBr, allerdings jene Kraft bekunden, dagegen Körper, wie HCl, CCl_3COOH, gar nicht oder auffallend gering zu dissoziieren vermögen. Es ist also die dissoziierende Kraft keine ausschliefslich von der Natur des Lösungsmittels abhängige Eigenschaft — daher auch nicht auf Grund des physikalisch-chemischen Verhaltens desselben eindeutig vorherzusagen — sondern sie wird auch bedingt von der Natur des gelösten Elektrolyten.[2]

---

[1] Vergl. z. B. Euler, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 619.

[2] Vergl. auch Brühl, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 1; Walden, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 222; van't Hoff, Vorlesungen I, 221; Abegg, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 353; Lincoln, *Journ. phys. Chem.* 3 (1898), 493.

II. Teil. **Molekulargewichtsbestimmungen.**

1. Methode.

Auf Grund seiner genialen osmotischen Theorie hatte VAN'T HOFF[1] (1885) für die Salzlösungen die Gleichung $PV = iRT$ vorgeschlagen und nachgewiesen, daſs der Koëffizient i (d. h. das Verhältnis zwischen dem von einem Körper thatsächlich ausgeübten osmotischen Druck und dem osmotischen Druck, den er ausüben würde, wenn er aus lauter inaktiven, nicht dissoziierten Molekeln bestände) sowohl mit Hilfe der Dampfspannung, als auch mit Hilfe des isotonischen Druckes, als auch mittels der Gefrierpunkte übereinstimmend gemessen werden kann. ARRHENIUS[2] (1887) schuf, in Ergänzung hierzu, seine so überaus fruchtbare Theorie der elektrolytischen Dissoziation und gab zugleich den Zusammenhang zwischen den i-Werten, welche nach den osmotischen Methoden bestimmt worden sind, sowie den aus der Leitfähigkeitsmessung erhaltenen i-Werten:

$$\text{es ist } i = 1 + (\varkappa - 1)\,\alpha = \frac{t}{t_0} = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}, \text{ worin bedeuten:}$$

α — den Aktivitätskoëffizienten (Dissoziationsgrad), $\varkappa$ — die Anzahl der Ionen, in welche jede aktive Molekel zerfällt, t_0 — z. B. die Siedepunktserhöhung, wenn der gelöste Stoff gar nicht dissoziiert wäre, t — die durch Auflösung einer Grammmolekel thatsächlich hervorgerufene Siedepunktserhöhung, $M_{\text{ber.}}$ — das aus der chemischen Formel berechnete und $M_{\text{beob.}}$ — das nach den osmotischen Methoden gefundene Molekulargewicht. Da $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, und für binäre Elektrolyte $\varkappa = 2$ ist, so geht i über in $i = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

Beide Theorien und ihre Konsequenzen sind bekanntlich an einem kaum übersehbaren Thatsachenmaterial geprüft worden und — bis auf geringe Ausnahmen — als bestbegründet in den eisernen Bestand der modernen physikalischen Chemie aufgenommen worden. — Es lag nun nahe, daſs wir die an wässerigen Lösungen bestätigten Theorien auch auf die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd übertrugen, um ihre allgemeine Anwendbarkeit zu diskutieren. Doch

[1] OSTWALD, Klassiker, Nr. 110, S. 20. 33 ff; siehe auch *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1889). 198; 1 (1887), 500.

[2] ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 630.

bereits das vorläufige Versuchsmaterial[1] lieferte den Beweis, dafs hier andere Faktoren noch mitspielen müssen, da statt der kleineren Molekulargewichte, wie sie alle untersuchten Salze infolge ihrer oft sehr erheblichen elektrolytischen Spaltung besitzen mufsten, sowohl normale, als auch doppelte und noch höhere Molekulargröfsen ermittelt wurden. Es galt daher, dieser Seite unserer Untersuchung neue und eingehende Versuche zu widmen, über welche nunmehr nachstehend referiert werden wird.

Als sehr geeignet für die Ermittelung des Molekulargewichtes in flüssigem Schwefeldioxyd schien uns die Siedemethode zu sein, namentlich in der Handhabung und Gestalt, wie sie Landsberger[2] vorgeschlagen hatte, bezw. wie sie von Walker-Lumsden[3] vereinfacht worden ist. Der Vorzug dieses Verfahrens bestand darin, dafs eine Wägung des flüchtigen Lösungsmittels vollständig umgangen wurde. In den ersten Versuchen ist ein in $^1/_{20}$, in den späteren in $^1/_{100}$ Grade geteiltes Beckmann'sches Thermometer benutzt worden. Der Siedeapparat nebst Mantel befand sich in einem Kältegemisch von Schnee und Kochsalz, der Dampfentwickler im Eiswasser. Zuerst wurde der Siedepunkt des Lösungsmittels bestimmt, dann nacheinander gewogene Portionen der zu untersuchenden Substanz zu derselben Portion des Lösungsmittels zugefügt und die zugehörigen Siedepunkte und Volumina der Lösung notiert. Da die Siedetemperatur mit der Höhe der Flüssigkeitssäule etwas wechselt, so wurde darauf geachtet, dafs sich diese während der Versuchsreihe nicht erheblich ändert.

Die Berechnung geschah nach der Walker'schen Formel:[3]

$$M = \frac{E \,.\, s \,.\, 100}{d \,.\, L \,.\, \vartheta} \tag{1}$$

Darin bedeuten: E — die für Schwefeldioxydlösungen charakteristische Konstante; s — das Gewicht der gelösten Substanz; d — das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bei $-10^0 = 1.460$;[4] L — das Volum der Lösung beim Siedepunkt; ϑ — die beobachtete Siedepunktserhöhung.

---

[1] Walden, *Berl. Ber.* 32 (1899), 2868.

[2] Landsberger, *Z. anorg. Chem.* 17, 422; *Berl. Ber.* 31, 458.

[3] *Journ. Chem. Soc.* 73, 502.

[4] Lange, *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 275 f.

Es galt die Konstante E zu berechnen. Dieses konnte geschehen auf Grund der VAN'T HOFF'schen Formel:[1]

$$E = \frac{0.0198\, T^2}{W} \tag{2}$$

in welcher T die absolute Siedetemperatur $= 263^0$, W die latente Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds bedeutet. Zur Berechnung der letzteren giebt die Thermodynamik die folgende Formel:[2]

$$W = T \frac{dp}{dT} (v - v_1).\ 24.25\,. \tag{3}$$

Darin bedeutet T wiederum die absolute Siedetemperatur $= 273 - 10^0 = 263^0$, v — das spezifische Volumen des Schwefeldioxyds bei -10^0 in Gasform, v_1 — das spezifische Volumen desselben in flüssigem Zustande bei -10^0.

Zuerst müssen wir den Temperaturkoëffizienten des Dampfdruckes des flüssigen Schwefeldioxyds bei -10^0: $\frac{dp}{dT}$ kennen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur stellt mit guter Annäherung die Formel von BERTRAND dar:

$$p = G \left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{50}\ ;$$

woraus

$$\frac{dp}{dT} = \frac{50\,.\,G\,.\,\lambda}{T^2} \left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{49}\ . \tag{4}$$

Setzt man für die Konstanten G, λ die in den Tabellen[3] vorhandenen Werte ein, sowie für T die absolute Siedetemperatur des Schwefeldioxyds $= 263^0$, so findet man für

$$\frac{dp}{dT} = 0.04365.$$

Es sei angefügt, dafs nach den Messungen von REGNAULT[4] zwischen -15^0 und -5^0 der Wert 0.045 resultiert. Für $(v - v_1)$ in der Formel (3) ergeben sich folgende Daten: das spezifische Gewicht des gasförmigen Schwefeldioxyds ist (nach THOMSEN und

---

[1] OSTWALD's Klassiker, Nr. 110, S. 71.
[2] NERNST, Theoret. Chem. 1898, S. 62 f.
[3] OSTWALD, Lehrbuch I, S. 314, (1891).
[4] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, S. 76, (1894).

Buff) bei $0^{\circ} = 2.225$, der Ausdehnungskoëffizient nach Amagat[1] $\alpha = 0.004233$, demnach das spezifische Volum bei -10° nach der Gay-Lussac'schen Formel $v = 0.33275$; das spezifische Volum des flüssigen Schwefeldioxyds bei -10° ist $v_1 = 0.00068$ (Lange).[2] Setzen wir diese Werte in die Gleichung (3) ein, so erhalten wir

$$W = T\frac{dp}{dT}(v - v_1)24.25 = 263 \,.\, 0.04365 \,.\, (0.33275 - 0.00068) \,.\, 24.25$$
$$= 92.45 \text{ Cal.},$$

d. h. die latente Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeldioxyds (bei -10° C.) beträgt 92.45 Calorien.

Experimentell ist diese Gröfse ermittelt worden von Chappuis bei 0° zu 91.7, von Cailletet und Matthias bei 0° zu 91.2 Cal.

Wenn wir nun den thermodynamisch errechneten Wert für W in der Formel (2) substituieren, so gelangen wir zu folgendem Ergebnis:

$$E = \frac{0.0198\, T^2}{W} = \frac{0.0198 \,.\, 263^2}{92.45} = 14.81.$$

Eine Prüfung für die Richtigkeit dieser Konstante E ergiebt sich auch mit Hilfe der Deprez-Trouton'schen Regel; nach derselben ist der Quotient von der molekularen latenten Verdampfungswärme (d. h. $W.\,M.$) und der absoluten Siedetemperatur (T) eine nahezu konstante Gröfse, d. h. $\frac{W.M}{T} = \text{Konst.}$, indem der Wert um 22 schwankt.[3] Setzen wir diese Gröfse = 22 und substituieren wir sie in der Gleichung (2), so haben wir $E = \frac{0.0198\, T^2}{W} = \frac{0.0198\, T.M}{22}$, oder, da $T = 263^{\circ}$, $M =$ Molekulargewicht des flüssigen Schwefeldioxyds $SO_2 = 64$, so ist

$$E = \frac{0.0198 \,.\, 263 \,.\, 64}{22} = 15.21.$$

Die Übereinstimmung beider Werte für die molekulare Siedepunktserhöhung E ist befriedigend; wir wollen im Mittel für

$$E = 15.0$$

---

[1] *Compt. rend.* **73**, 183.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* **1899**, 275 f.

[3] Vergl. Ostwald, Lehrbuch I, S. 856 (1891).

ansetzen. Diese Übereinstimmung dient andererseits als eine Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme, dafs die Molekulargröfse M des flüssigen Schwefeldioxyds (beim Siedepunkt — 10°) einfach ist, d. h. $M = 64$, bezw. dafs der Assoziationsfaktor des $SO_2 = 1$ ist, was für die theoretischen Betrachtungen im Hinblick auf die Regeln von DUTOIT und FRIDERICH[1] von Wichtigkeit sein wird. Eine fernere Bestätigung für die einfache Molekulargröfse des flüssigen SO_2 bieten die Betrachtungen von VERNON,[2] welcher auf Grund von Siedepunktsregelmäfsigkeiten Rückschlüsse auf den Molekularzustand der Flüssigkeiten zog und für das flüssige Schwefeldioxyd die Formel SO_2 ableitete. Schliefslich liegt noch ein direkter Beweis für dieselbe Gröfse vor in den Messungen von GRUNMACH,[3] unter Benutzung der Formel von EÖTVÖS:

$$M = s\sqrt{\left(\frac{2.27\,(\vartheta - t)}{\alpha}\right)^{1}},$$

worin M — das Molekulargewicht, s — das spezifische Gewicht, ϑ — die kritische Temperatur, α ($= {}^1/_2\, a^2 s$, wenn a^2 die spez. Kohäsion darstellt) — die Oberflächenspannung bedeutet.

Für die flüssige schweflige Säure ermittelte GRUNMACH die Oberflächenspannung $\alpha = 33.285$; unter Einsetzung der Werte $s = 1.5016$ (bei -25° C.), $\vartheta = 157^\circ$ C., $t = -25^\circ$ C., erhalten wir

$$M = 1.5016\sqrt{\left(\frac{2.27\,(157 + 25)}{33.285}\right)^{1}} = 65.66,$$

d. h. flüssiges Schwefeldioxyd hat bei $t = -25^\circ$ C. das Molekulargewicht $M = 65.66$, während theoretisch $SO_2 = 64$ beträgt.

Eine direkte Bestätigung der Richtigkeit, bezw. der Brauchbarkeit des ermittelten Wertes $E = 15.0$ mufste gewonnen werden, falls — unter Verwendung von einfachen, ihrem Molekulargewicht nach bekannten Nichtelektrolyten — wir durch die Einsetzung des Wertes $E = 15.0$ in die Formel (1) zu praktisch brauchbaren Resultaten gelangen konnten. Zu diesem Behuf wurden gewählt: Toluol, Naphtalin, Triphenylmethan; Acetanilid; Weinsäurediisobutylester; Pikrinsäure-β-Naphtol.

---

[1] *Bull. soc. chim.* [3] **19** (1898), 821.

[2] *Chem. News* **64** (1891), 54.

[3] *Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss.* **38** (1900), 829.

2. Molekulargewicht der Nichtelektrolyte.

In den weiter unten angeführten Tabellen bezeichnet:

s — die gelöste Substanzmenge in Grammen,
L — das Volum der Lösung in Kubikcentimetern,
n — Anzahl Mole der gelösten Substanz im Liter,
$V = \frac{1}{n}$ — Anzahl Liter, in denen 1 Mol enthalten ist,
t — den Siedepunkt,
ϑ — die Siedepunktserhöhung, ermittelt entweder mit einem LANDSBERGER'schen in $^1/_{20}$ Grade geteilten, oder mit einem BECKMANN'schen in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometer,
$M_{\text{ber.}}$ — das der Formel entsprechende normale Molekulargewicht,
$M_{\text{beob.}}$ — das nach der Formel (1) aus der Siedepunktserhöhung berechnete Molekulargewicht,
i — Anzahl der aus einer Molekel beim Lösen sich bildenden Molekeln $= \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$.[1]

Tabelle 60.

Toluol, C_7H_8. $M_{\text{ber.}} = 92$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{20}$°-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{\text{ber.}}$	i
0.872	15.0	0.632	1.58	0.62	96	0.96
1.892	15.5	1.33	0.754	1.43	88	1.04

Versuchsreihe 2. $^1/_{20}$°-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{\text{ber.}}$	i
0.872	16.8	0.564	1.77	0.610	88	1.04
1.744	16.9	1.12	0.892	1.215	87.4	1.05
2.616	17.6	1.61	0.619	1.810	84.5	1.09
3.488	17.6	2.15	0.464	2.450	83.2	1.11

Zusammenstellung der Resultate für Toluol:

v	i_1	i_2	i
$^1/_2$	1.11	1.12	1.11
1	1.00	1.06	1.03
2	0.95	1.02	0.98

[1] VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 119.

Tabelle 61.

Acetanilid, $CH_3 . CO . NH . C_6H_5$. $M_{ber.} = 135$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{beob.}$	i
1.555	14.7	0.784	1.28	0.79	138	0.98
1.555	11.7	0.984	1.02	1.01	137	0.98

Tabelle 62.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. $M_{ber.} = 128$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{beob.}$	i
0.645	17.5	0.289	3.47	0.310	122	1.05
1.227	19.4	0.494	2.02	0.505	129	0 99
1.227	11.2	0.856	1.17	0.870	129	0.99

Tabelle 63.

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$. $M_{ber.} = 244.2$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				2.257			
0.366	23.5	0.064	15.7	2.309	0.053	308	0.79
0.938	23.5	0.163	6.12	2.408	0.151	272	0.90
2.187	24.2	0.370	2.70	2.628	0.371	251	0.97
3.959	25.5	0.686	1.57	2.869	0.612	261	0.94
5.821	26.6	0.896	1.11	3.103	0.846	266	0.92

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

(Das Präparat aus der Versuchsreihe 1 wurde aus Alk. umkrystallisiert und getrocknet.)

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				2.310			
1.411	14.9	0.388	2.58	2.693	0.383	254	0.96
2.611	15.8	0.677	1.48	2.945	0.635	268	0.91
3.629	16.4	0.906	1.10	3.172	0.862	264	0.93

Zusammenstellung der Resultate für $CH(C_6H_5)_3$:

V	i_1	i_2	i
1	0.94	0.93	0.93
2	0.94	0.94	0.94
4	0.92	0.94	0.93
8	0.82 (?)		

Tabelle 64.

Weinsäurediisobutylester, $C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$. $M_{ber.} = 262.2$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	*L*	*n*	*V*	*t*	ϑ	$M_{beob.}$	*i*
0				2.339			
0.963	25.8	0.142	7.02	2.489	0.150	256	1.02
2.049	26.5	0.295	3.39	2.647	0.308	258	1.02
3.443	27.5	0.478	2.09	2.855	0.516	250	1.05

Tabelle 65.

Pikrinsäure-β-Naphtol, $C_6H_2(NO_2)_3OH + C_{10}H_7(OH)$.

$M_{ber.} = 144.1 + 229 = 373.1$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	*L*	*n*	*V*	*t*	ϑ	$M_{beob.}$	*i*
0				3.510			
0.508	26.3	0.0518	19.3	3.620	0.110	180.6	2.06
0.934	26.0	0 0963	10.4	3.713	0.203	182.0	2.05

Die Übereinstimmung der gefundenen Molekulargewichte mit den theoretischen läſst nichts zu wünschen übrig; die Abweichungen der *i*-Werte von der Einheit liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die um Weniges zu niedrigen Molekulargewichte des Toluols finden in der Flüchtigkeit dieses Stoffes ihre genügende Erklärung. Etwas gröſser sind die Differenzen beim Triphenylmethan; sie blieben auch nach der Reinigung dieses Stoffes bestehen; indessen können sie auch zufälligen Fehlern (Schwankungen des Barometerstandes u. s. w.) zugeschrieben werden.

Das Verhalten der Doppelverbindung: Pikrinsäure-β-Naphtol entspricht dem allgemeinen Verhalten solcher Verbindungen in Lösungen,[1] ist aber hier um so unerwarteter, als die Pikrinsäure — an und für sich in flüssigem Schwefeldioxyd nahezu unlöslich — in Gegenwart von β-Naphtol eine erhebliche Löslichkeitsvermehrung zeigt, woraus man schliesen sollte, daſs ein erheblicher Teil der Doppelverbindung auch in Lösung als solcher bestehen bleibt.

Das allgemeine Resultat dieser an 6 Körpern ausgeführten Bestimmungen läſst sich also folgendermaſsen fassen: die nichtleiten-

[1] Vergl. Paterno und Nasini, *Gazz. chim. Ital.* **19**, 202; Behrend, *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 405; **10**, 265; Krüss und Thiele, *Z. anorg. Chem.* **7**, 74; Beckmann und Stock, *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 132; Bruni, *Gazz. chim.* **28**, II, 71.

den Substanzen zeigen, in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, normale Molekulargewichte, oder umgekehrt: wenn man die Molekulargewichte der Nichtelektrolyte in Lösung als gegeben voraussetzt, so liefern die vorstehenden Zahlen einen Beweis für die Richtigkeit des Wertes $E = 15.0$ für die molekulare Siedepunktserhöhung des Schwefeldioxyds.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes $E = 15.0$ für die molekulare Siedepunktserhöhung des flüssigen Schwefeldioxyds sind die Molekulargewichte der im nächsten Abschnitte niedergelegten Salze ermittelt worden. Die Anordnung der Tabellen und die Bedeutung der Abkürzungen sind genau dieselben, wie oben dargelegt; die mit einem * versehenen Versuchsreihen entstammen den seiner Zeit angestellten Orientierungsversuchen.[1]

3. Das Molekulargewicht der Elektrolyte.

Tabelle 66.

Kaliumjodid, KJ. $M_{\text{ber.}} = 166$.

Versuchsreihe 1*. $^1/_{20}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0.520	14.6	0.214	4.66	—	0.12	311	0.534
0.941	11.1	0.511	1.96	—	0.28	311	0.534
0.958	18.9	0.305	3.28	—	0.15	348	0.477

Versuchsreihe 2*. $^1/_{20}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0.746	12.1	0.371	2.69	—	0.225	282	0.589
1.416	11.6	0.735	1.36	—	0.380	331	0.502
2.071	11.0	1.13	0.882	—	0.550	352	0.571
2.777	10.6	1.58	0.634	—	0.835	288	0.514
3.407	10.0	2.05	0.487	—	1.215	289	0.575
4.080	10.0	2.46	0.407	—	1.895	222	0.750
4.996	10.0	3.01	0.333	—	3.045	169	0.984

Versuchsreihe 3. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0				4.360			
0.152	21.1	0.0435	23.0	4.402	0.042	176	0.944
0.325	20.5	0.0952	10.5	4.439	0.079	206	0.805
0.646	19.8	0.196	5.09	4.496	0.136	247	0.671
0.805	19.5	0.249	4.02	4.521	0.161	264	0.629
1.189	19.5	0.368	2.72	4.589	0.229	274	0.605

[1] *Berl. Ber.* **32** (1899), 2867.

Versuchsreihe 4. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.357			
0.265	21.3	0.0752	13.3	4.419	0.062	206	0.803
0.496	20.3	0.147	6.81	4.461	0.104	242	0.687
0.765	19.9	0.231	4.32	4.509	0.152	260	0.638
1.012	19.6	0.311	3.22	4.547	0.190	279	0.594
1.336	19.3	0.417	2.40	4.597	0.240	297	0.560

Zusammenstellung der Resultate für KJ:

V	i_1	i_2	i_3	i_4	i
$^1/_2$		0.58			
1		0.47	0.45	0.40	0.42
2	0.51	0.55	0.58	0.53	0.55
4	0.52	0.63	0.64	0.63	0.63
8			0.76	0.72	0.74
16			0.87	0.85	0.86

Tabelle 67.

Kaliumrhodanid, KCNS. $M_{ber.} = 97.2$.

Versuchsreihe 1*. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1.549	10.9	1.47	0.682	—	0.66	222	0.438
2.862	10.3	2.86	0.350	—	1.68	170	0.572
4.577	10.4	4.54	0.220	—	5.04	90	1.08

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.331			
0.316	27.2	0.119	8.37	1.420	0.089	134	0.724
0.715	26.1	0.282	3.55	1.507	0.176	160	0.607
1.223	25.7	0.490	2.04	1.590	0.259	189	0.514
1.827	25.4	0.740	1.35	1.691	0.360	205	0.473
2.371	24.7	0.986	1.01	1.780	0.449	220	0.442

Versuchsreihe 3. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.248			
0.642	26.7	0.247	4.05	1.391	0.143	173	0.562
1.037	26.0	0.410	2.49	1.454	0.206	199	0.489
1.577	25.3	0.641	1.56	1.538	0.290	221	0.439

Zusammenstellung der Resultate für KCNS:

V	i_1	i_2	i_3	i
1/4	0.82			0.82
1/2	0.48			0.48
1	0.41	0.43	0.39	0.41
2		0.51	0.48	0.49
4		0.64	0.56	0.60
8		0.74	0.62	0.68
16		0.78	0.65	0.71

Tabelle 68.

Natriumjodid, NaJ. $M_{ber.} = 149.9$

Versuchsreihe 1*. $^1/_{20}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1.020	17.2	0.396	2.53	—	0.23	265	0.566

Tabelle 69.

Ammoniumjodid, NH_4J. $M_{ber.} = 144.9$.

Versuchsreihe 1*. $^1/_{20}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1.451	10.7	0.936	1.07	—	0.405	345	0.420
1.451	13.1	0.764	1.31	—	0.360	316	0.458
	Versuchsreihe 2.			$^1/_{100}$ °-Thermometer.			
0				1.320			
0.079	28.7	0.0190	52.60	1.340	0.020	142	1.02
0.407	28.2	0.0995	10.05	1.390	0.070	212	0.684
1.119	27.0	0.287	3.48	1.498	0.178	239	0.605
1.766	26.0	0.469	2.13	1.580	0.260	269	0.539
2.738	25.0	0.755	1.32	1.689	0.369	305	0.474
	Versuchsreihe 3.			$^1/_{100}$ °-Thermometer.			
0				1.547			
0.508	29.5	0.119	8.41	1.639	0.092	193	0.753
1.694	28.7	0.407	2.45	1.780	0.233	261	0.556
2.692	27.7	0.670	1.49	1.870	0.323	309	0.468
3.663	26.6	0.951	1.05	1.950	0.403	352	0.412
4.026	25.8	1.076	0.929	2.000	0.453	354	0.409

Zusammenstellung der Resultate für NH_4J·

V	i_2	i_3	i
1	0.41	0.41	0.41
2	0.53	0.53	0.53
4	0.62	0.66	0.64
8	0.67	0.75	0.71
16	0.85	0.80	0.82

Tabelle 70.

Ammoniumrhodanid, NH_4CNS. $M_{ber.} = 76.2$.

Versuchsreihe 1*. $^1/_{20}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0.976	16.1	0.795	1.26	—	0.275	227	0.336
2.260	15.5	1.91	0.523	—	0.495	303	0.251
3.673	14.6	3.30	0.303	—	1.055	245	0.311
5.045	14.2	4.66	0.214	—	2.410	152	0.502
6.555	14.8	5.81	0.172	—	4.610	98.8	0.771

Zusammenstellung der Resultate für NH_4CNS:

V	i
$^1/_8$	—
$^1/_4$	0.40
$^1/_2$	0.25
1	0.29
2	0.40

Tabelle 71.

Rubidiumjodid, RbJ. $M_{ber.} = 202.2$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.530			
0.324	28.9	0.0528	18.97	1.580	0.050	231	0.920
0.898	28.0	0.151	6.62	1.660	0.130	254	0.836
1.493	26.8	0.262	3.81	1.730	0.200	287	0.740
2.261	25.8	0.414	2.42	1.807	0.277	326	0.652
4.176	24.0	0.820	1.22	2.020	0.490	365	0.581

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.470			
1.256	27.1	0.239	4.18	1.626	0.156	306	0.695
2.215	26.4	0.395	2.53	1.729	0.259	338	0.637
3.043	25.5	0.562	1.78	1.802	0.332	370	0.574
3.972	24.7	0.759	1.35	1.892	0.422	392	0.541
5.215	24.3	1.012	0.989	2.007	0.537	411	0.516

Zusammenstellung der Resultate für RbJ:

V	i_1	i_2	i
1	0.53	0.52	0.52
2	0.63	0.59	0.61
4	0.74	0.72	0.73
8	0.87	0.78	0.82
16	0.91	0.80	0.85

Tabelle 72.

Monomethylammoniumchlorid, $N(CH_3)H_3Cl$. $M_{ber.} = 67.5$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.359			
0.091	25.0	0.0539	18.5	4.417	0.058	64.6	1.04
0.160	24.4	0.0971	10.3	4.430	0.071	94.9	0.711
0.328	23.6	0.206	4.85	4.482	0.123	116	0.581
0.483	23.0	0.311	3.21	4.507	0.148	146	0.462
0.750	22.3	0.498	2.00	4.559	0.200	173	0.390

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.259			
0.126	24.4	0.0765	13.1	4.309	0.050	106	0.635
0.273	23.6	0.171	5.83	4.341	0.082	145	0.466
0.446	23.1	0.286	3.50	4.390	0.131	152	0.446
0.683	22.3	0.454	2.20	4.440	0.181	174	0.388
1.013	21.6	0.695	1.44	4.501	0.242	199	0.339

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)H_3Cl$:

V	i_1	i_2	i
1	0.29	0.27	0.28
2	0.38	0.38	0.38
4	0.53	0.45	0.49
8	0.69	0.55	0.62
16	0.95	0.67	0.81

Tabelle 73.

Dimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_2H_2Cl$. $M_{ber.} = 81.6$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.230			
0.307	26.0	0.144	6.92	4.341	0.111	109	0.746
0.690	25.0	0.338	2.96	4.489	0.259	109	0.745
0.902	24.5	0.451	2.22	4.577	0.347	109	0.748
1.151	23.8	0.593	1.69	4.719	0.489	102	0.803
1.353	22.5	0.736	1.36	4.850	0.620	99.8	0.818

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.190			
0.199	26.6	0.0916	10.91	4.278	0.088	87.5	0.933
0.494	26.3	0.230	4.34	4.378	0.188	103	0.794
0.850	25.4	0.410	2.44	4.527	0.337	102	0.798
1.050	24.4	0.527	1.90	4.640	0.450	98.8	0.830
1.445	24.0	0.738	1.35	4.814	0.624	99.3	0.822

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_2H_2Cl$:

V	i_1	i_2	i
1	0.88	0.87	0.87
2	0.78	0.81	0.79
4	0.74	0.79	0.76
8	0.76	0.89	0.82
16	0.77	0.95	0.86

Tabelle 74.

Trimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_3HCl$. $M_{ber.} = 95.6$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.260			
0.130	28.5	0.0477	7.98	4.310	0.050	93.8	1.02
0.490	27.8	0.184	3.21	4.461	0.201	90.2	1.06
0.925	27.3	0.354	1.93	4.621	0.361	96.5	0.99
1.317	26.7	0.516	1.40	4.802	0.542	93.6	1.02
1.864	26.0	0.750	1.17	5.099	0.839	87.9	1.09

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.320			
0.350	29.2	0.125	20.94	4.429	0.109	113	0.845
0.840	28.2	0.312	5.42	4.630	0.310	98.9	0.963
1.346	27.1	0.519	2.82	4.860	0.540	94.6	1.01
1.788	26.2	0.714	1.94	5.090	0.770	91.2	1.05
2.085	25.5	0.855	1.33	5.270	0.950	88.6	1.08

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_3HCl$:

V	i_1	i_2	i
1	1.13	1.11	1.12
2	1.01	1.00	1.00
4	1.03	0.95	0.99
8	1.02	0.91	0.96
16	1.02	0.90	0.96

Tabelle 75.

Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$. $M_{ber.} = 109.6$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.583			
0.420	28.6	0.106	7.46	4.677	0.144	105	1.09
0.908	28.3	0.292	3.42	4.859	0.326	101	1.08
1.395	27.6	0.459	2.18	5.072	0.539	96.1	1.14
1.879	26.6	0.641	1.56	5.201	0.668	108	1.01
2.116	25.6	0.757	1.32	5.370	0.837	102	1.07

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.721			
0.442	29.4	0.109	7.29	4.858	0.137	113	0.961
0.671	28.7	0.213	4.69	4.941	0.220	109	1.00
1.198	28.2	0.387	2.58	5.141	0.420	104	1.05
1.758	27.2	0.589	1.70	5.401	0.680	97.8	1.12
2.054	26.6	0.705	1.42	5.560	0.839	94.7	1.16

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_4Cl$:

V	i_1	i_2	i
1	1.07	1.25	1.16
2	1.08	1.09	1.08
4	1.09	1.01	1.05
8	1.09	0.97	1.03
16	1.09	0.95	1.02

Tabelle 76.

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$. $M_{ber.} = 154.1$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.546			
0.514	21.4	0.156	6.41	4.700	0 154	160	0.959
0.803	21.0	0.248	4.03	4.805	0.259	152	1.01
1.146	20.6	0.359	2.79	4.930	0.384	148	1.04
1.628	20.6	0.405	2.47	5.120	0.574	141	1.09
1.902	20.2	0.611	1.64	5.263	0.715	135	1.14

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.526			
0.378	25.2	0.0973	10.28	4.620	0.094	164	0.940
0.755	24.6	0.199	5.02	4.723	0.197	160	0.962
1.192	24.0	0.322	3.10	4.870	0.344	149	1.04
1.554	23.4	0.430	2.32	5.008	0.482	142	1.09
2.197	22.5	0.634	1.58	5.290	0.764	131	1.17

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_4Br$:

V	i_1	i_2	i
1	1.27	1.33	1.30
2	1.10	1.10	1.10
4	1.02	1.00	1.01
8	0.99	0.95	0.97
16	0.97	0.93	0.95

Tabelle 77.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$. $M_{ber.} = 201.0$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.570			
0.289	29.5	0.0487	20.51	4.634	0.064	157	1.28
0.903	28.8	0.156	6.41	4.748	0.178	181	1.11
1.582	27.9	0.282	3.54	4.889	0.319	183	1.10
2.107	26.8	0.391	2.56	5.026	0.456	177	1.13
2.298	26.6	0.429	2.32	5.095	0.525	169	1.19

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.611			
0.810	27.6	0.146	6.85	4.792	0.181	167	1.20
1.368	26.3	0.259	3.86	4.936	0.325	165	1.22
1.724	25.0	0.343	2.92	5.042	0.431	165	1.22
2.129	23.6	0.449	2.23	5.178	0.567	164	1.23
2.541	22.3	0.566	1.77	5.334	0.723	162	1.24

Zusammenstellung der Resultate für $N(CH_3)_4J$:

V	i_1	i_2	i
1	1.24	1.28	1.26
2	1.17	1.23	1.20
4	1.12	1.21	1.16
8	1.17	1.20	1.18
16	1.27	1.19	1.23

Tabelle 78.

Monoäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)H_3Cl$. $M_{ber.} = 81.57$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.259			
0.498	25.8	0.237	4.23	4.420	0.161	123	0.662
1.069	25.3	0.518	1.93	4.529	0.270	161	0.507
1.338	24.7	0.664	1.51	4.574	0.315	177	0.461
1.817	24.4	0.912	1.10	4.669	0.410	187	0.447
2.025	23.0	1.079	0.927	4.719	0.460	197	0.414

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$ °-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.152			
0.470	27.6	0.209	4.79	4.284	0.132	133	0.515
1.075	27.5	0.480	2.08	4.391	0.239	188	0.485
1.669	26.5	0.773	1.29	4.519	0.367	177	0.462
2.299	26.0	1.084	0.923	4.634	0.482	189	0.432
3.055	25.6	1.462	0.684	4.780	0.628	195	0.417

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)H_3Cl$:

V	i_1	i_2	i
1	0.43	0.54	0.48
2	0.53	0.47	0.50
4	0.64	0.60	0.62
8	0.70	0.67	0.68
16	0.73	0.70	0.71

Tabelle 79.

Diäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$. $M_{ber.} = 109.6$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.275			
0.380	25.0	0.139	7.21	1.380	0.105	149	0.736
0.756	24.6	0.280	3.64	1.480	0.205	154	0.711
1.189	24.2	0.449	2.28	1.583	0.308	164	0.668
1.665	23.4	0.649	1.54	1.734	0.459	159	0.687
2.237	22.8	0.895	1.12	1.918	0.643	157	0.698

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.380			
0.322	28.9	0.102	9.84	1.460	0.080	143	0.766
0.594	28.3	0.191	5.22	1.519	0.139	155	0.706
1.189	28.0	0.387	2.58	1.658	0.278	157	0.698
1.531	27.6	0.506	1.98	1.743	0.363	157	0.697
2.133	27.1	0.718	1.39	1.900	0.520	156	0.705

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_2H_2Cl$:

V	i_1	i_2	i
1	0.70	0.70	0.70
2	0 68	0.70	0.69
4	0.72	0.71	0.70
8	0.76	0.76	0.76
16	0.77	0.79	0.78

Tabelle 80.

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$. $M_{ber.} = 137.6$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.671			
0.361	29.5	0.0889	11.25	1.769	0.098	128	1.07
0.607	29.0	0.152	6.58	1.831	0.160	135	1.02
1.045	28.6	0.265	3.77	1.960	0.289	130	1.06
1.654	28.2	0.427	2.34	2.153	0.482	125	1.10
2.273	27.5	0.601	1.66	2.385	0.714	119	1.16

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.740			
0.497	24.9	0.145	6.89	1.905	0.165	124	1.11
0.909	24.4	0.271	3.69	2.051	0.311	123	1.12

Versuchsreihe 3. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.369			
0.240	27.6	0.0632	15.81	1.433	0.064	140	0.984
0.763	27.5	0.202	4.95	1.580	0.211	135	1.02
1.084	27.4	0.288	3.47	1.670	0.301	135	1.02
1.507	27.2	0.403	2.48	1.794	0.425	134	1.03
3.110	26.9	0.839	1.19	2.250	0.881	135	1.02

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_3HCl$:

V	i_1	i_2	i_3	i
1	1.27		1.03	1.15
2	1.11		1.02	1.06
4	1.04	1.11	1.02	1.06
8	1.03	1.11	1.00	1.05
16	1.09	1.10	0.99	1.06

Tabelle 81.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$. $M_{ber.} = 257.1$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.610			
0.462	28.0	0.0641	15.60	1.682	0.072	236	1.09
1.125	27.5	0.159	6.28	1.809	0.199	211	1.22
1.719	27.2	0.245	4.07	1.930	0.320	203	1.26
2.112	26.7	0.308	3.25	2.020	0.410	198	1.29
2.863	25.9	0.429	2.33	2.208	0.598	190	1.35

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.628			
0.319	28.6	0.0433	23.07	1.688	0.060	191	1.35
1.055	28.5	0.144	6.95	1.800	0.172	221	1.16
1.557	28.1	0.215	4.64	1.905	0.277	206	1.25
2.132	27.5	0.301	3.32	2.038	0.410	194	1.32
2.859	27.8	0.490	2.50	2.191	0.563	188	1.37

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$:

V	i_1	i_2	i
1	1.61	1.61	1.61
2	1.38	1.40	1.39
4	1.27	1.27	1.27
8	1.20	1.14	1.17
16	1.17	1.06	1.11

Tabelle 82.

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$. $M_{beob.} = 143.6$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.331			
0.387	26.5	0.102	9.84	1.410	0.079	190	0.755
0.834	26.0	0.223	4.45	1.473	0.142	232	0.604
1.752	26.2	0.467	2.14	1 578	0.247	278	0.515
2.564	26.4	0.690	1.45	1.670	0.339	301	0.477
3.410	26.2	0.906	1.10	1.770	0.439	305	0.471

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1.334			
0.337	29.8	0.0787	12.71	1.398	0.064	182	0.791
0.978	29.4	0.232	4.31	1.479	0.145	236	0.608
1.706	29.2	0.406	2.46	1.551	0.217	277	0.519
2.535	29.3	0.603	1.66	1.640	0.306	291	0.493
3.497	28.7	0.849	1.18	1.739	0.405	309	0.464

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_7H_7)H_3Cl$:

V	i_1	i_2	i
1	0.47	0.42	0.44
2	0.51	0.51	0.51
4	0.59	0.60	0.59
8	0.72	0.73	0.72
16	0.81	0.80	0.80

Tabelle 83.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$. $M_{ber.} = 204.0$.

Versuchsreihe 1. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.509			
0.595	27.5	0.106	9.42	4.629	0.120	185	1.10
0.791	27.0	0.143	6.97	4.679	0.170	177	1.15
1.157	26.7	0.212	4.71	4.743	0.234	190	1.07
1.527	25.9	0.289	3.46	4.809	0.300	202	1.01
2.553	25.3	0.494	2.02	5.020	0.511	203	1.00

Versuchsreihe 2. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4.275			
0.352	28.2	0.0612	16.33	4.346	0.071	181	1.13
0.759	27.8	0.134	7.46	4.414	0.139	216	0.94
1.227	27.3	0.220	4.54	4.507	0.232	199	1.02
1.772	26.6	0.327	3.06	4.608	0.331	206	0.99
2.962	26.2	0.555	1.80	4.713	0.438	266	0.77 (?)

Zusammenstellung der Resultate für $S(CH_3)_3J$:

V	i_1	i_2	i
1	0.89	0.80	0.84
2	1.01	0.93	0.97
4	1.07	1.00	1.03
8	1.09	1.03	1.06
16	1.11	1.05	1.08

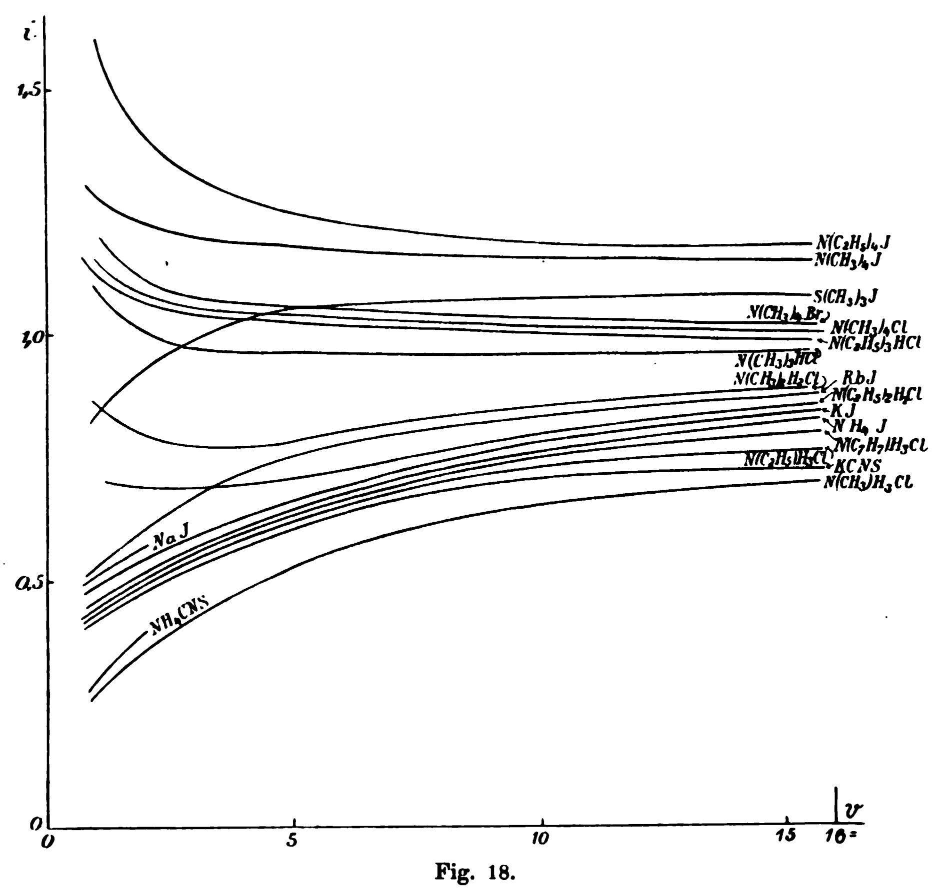


Fig. 18.

4. Tabellarische Übersicht der i-Werte.

Tabelle 84.

A. Nichtelektrolyte.

Nr.	Formel: $v =$	1	2	4	8	16
1.	C_7H_8	1.03	0.98			
2.	$C_{10}H_8$	0.98	0.99	1.05		
3.	$CH_3.CO.NH(C_6H_5)$	0.98				
4.	$CH(C_6H_5)_3$	0.93	0.94	0.93		
5.	$C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$	1.05	1.05	1.02	1.02	
6.	$C_{10}H_7(OH)+C_6H_2(NO_2)_3OH$				2.05	2.06

B. Elektrolyte.

Nr.	Formel: $v =$	1	2	4	8	16
1.	KJ	0.42	0.55	0.63	0.74	0.86
2.	KCNS	0.41	0.49	0.60	0.68	0.71
3.	NaJ		0.57			
4.	NH_4J	0.41	0.53	0.64	0.71	0.82
5.	NH_4CNS	0.29	0.40			
6.	RbJ	0.52	0.61	0.73	0.82	0.85
7.	$N(CH_3)H_3Cl$	0.28	0.38	0.49	0.62	0.81
8.	$N(CH_3)_2H_2Cl$	0.87	0.79	0.76	0.82	0.86
9.	$N(CH_3)_3HCl$	1.12	1.00	0.99	0.96	0.96
10.	$N(CH_3)_4Cl$	1.16	1.08	1.05	1.03	1.02
11.	$N(CH_3)_4Br$	1.30	1.10	1.01	0.97	0.95
12.	$N(CH_3)_4J$	1.26	1.20	1.16	1.18	1.23
13.	$N(C_2H_5)H_3Cl$	0.43	0.50	0.62	0.68	0.71
14.	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	0.70	0.69	0.70	0.76	0.78
15.	$N(C_2H_5)_3HCl$	1.15	1.06	1.06	1.05	1.06
16.	$N(C_2H_5)_4J$	1.61	1.39	1.27	1.17	1.11
17.	$N(C_7H_7)H_3Cl$	0.44	0.51	0.59	0.72	0.80
18.	$S(CH_3)_3J$	0.84	0.97	1.03	1.06	1.08

5. Diskussion der Resultate.

Wie im Eingang des II. Teiles ausgeführt worden ist, bildet die Übereinstimmung der nach den osmotischen Methoden ermittelten i-Werte mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten einen Grundpfeiler der modernen Theorie der Lösungen. Andererseits folgt daraus, dafs für alle Elektrolyte ein geringeres Molekulargewicht gefunden werden mufs, im selben Verhältnis geringer, als $i > 1$ ist. Prüfen wir nun hierauf unsere Bestimmungen des Molekulargewichtes von Elektrolyten im flüssigen Schwefeldioxyd, so ergiebt sich, dafs dieselben in drei Gruppen zerfallen:

I. in Elektrolyte, deren Molekulargewicht erheblich gröfser (oder deren i erheblich kleiner als 1) ist als das normale, — es sind das die anorganischen Salze KJ, NaJ, RbJ, NH_4J; KCNS, NH_4CNS, ferner die Chloride der primären und sekundären Ammoniumbasen (Mono- und Di-Methyl- und Äthylammoniumchlorid, sowie Benzylammoniumchlorid, — es ist dies die umfangreichste Gruppe,

II. in Elektrolyte, die ein normales (der chemischen Formel entsprechendes) Molekulargewicht besitzen; hierzu gehören die Chloride der tertiären Ammoniumbasen (9, 15), die

Chloride und Bromide der quaternären Ammoniumbasen (10, 11), sowie Trimethylsulfinjodid (18), und

III. in Elektrolyte, deren $i > 1$, deren Molekulargewicht also kleiner als das normale ist; hierzu sind einzig die Jodide des Tetramethyl- und Tetraäthylammoniums zu zählen.

Hierbei ist zu konstatieren, dafs die Verhältnisse in verdünnteren Lösungen (etwa $v = 16$) verwischter werden, indem sämtliche i-Werte mit steigender Verdünnung gegen den Grenzwert $i = 1$ konvergieren. Dafs zwischen den einzelnen Gruppen keine scharfe Grenze existiert, sondern ein kontinuierlicher Übergang von einer zur anderen stattfindet, tritt besonders augenscheinlich in homologen Salzreihen auf. Vergleicht man nämlich die primären, sekundären, tertiären und quaternären Ammoniumsalze untereinander, so bemerkt man, dafs der Ersatz des Wasserstoffs (im Ammoniakrest) durch eine Alkylgruppe den i-Wert um einen bestimmten Betrag steigert. Die nachstehende Tabelle eignet sich zum Vergleich, — sie enthält die i-Werte der verschiedenen alkylsubstituierten Ammoniumchloride in normalen Lösungen.

Tabelle 85.

Formel:	v	i	Formel:	v	i
$N(CH_3)H_3Cl$	1	0.28	$N(C_2H_5)H_3Cl$	1	0.43
$N(CH_3)_2H_2Cl$	1	0.87	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1	0.70
$N(CH_3)_3HCl$	1	1.12	$N(C_2H_5)_3HCl$	1	1.15
$N(CH_3)_4Cl$	1	1.16			

Bei gröfseren Verdünnungen werden die Unterschiede geringer, wie aus der nachstehenden Tabelle, welche die i-Werte für die $^1/_{16}$-normalen Lösungen enthält, hervorgeht:

Tabelle 86.

Formel:	v	i	Formel:	v	i
$N(CH_3)H_3Cl$	16	0.85	$N(C_2H_5)H_3Cl$	16	0.71
$N(CH_3)_2H_2Cl$	16	0.81	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	16	0.78
$N(CH_3)_3HCl$	16	0.86	$N(C_2H_5)_3HCl$	16	1.06
$N(CH_3)_4Cl$	16	0.96			

Dieses liegt daran, dafs die i-Werte für diejenigen Salze, welche ein kleines i aufweisen, mit der Verdünnung steigen, während sie für die anderen Salze fallen:

Tabelle 87.

Formel:	$i_1 - i_{16}$	Formel:	$i_1 - i_{16}$
$N(CH_3)H_3Cl$	−0.53	$N(C_2H_5)H_3Cl$	−0.28
$N(CH_3)_2H_2Cl$	+0.01	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	−0.08
$N(CH_3)_3HCl$	+0.06	$N(C_2H_5)_3HCl$	+0.09
$N(CH_3)_4Cl$	+0.14		

Kehren wir nunmehr zu der obigen Scheidung der Elektrolyte in die drei Gruppen zurück. Es ist augenscheinlich, dafs die Typen der ersten Gruppe ($i < 1$) im schärfsten Widerspruch zu der Theorie der Lösungen stehen; einen — wenn auch weniger auffallenden — Gegensatz zu derselben Theorie weisen auch die Salze der Gruppe II auf ($i = 1$), wobei namentlich die Chloride und Bromide der quaternären Basen, sowie das relativ gut leitende Trimethylsulfinjodid keine Übereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissoziation liefern. — Für die beiden Jodide der Gruppe III war $i > 1$, demnach stellten sie die einzigen Bestätigungen der Theorie dar: als gute Stromleiter müssen sie in Ionen dissoziiert sein, ihr Molekulargewicht mufs daher unterhalb des normalen Wertes und ihre i-Werte oberhalb 1 liegen. Doch liegen auch hier Widersprüche mit der Theorie vor: die Werte für i sinken mit zunehmender Verdünnung, statt — wie es die Theorie fordert — zu steigen und schliefslich $i = 2$ zu werden. Dieses könnte dadurch erklärt werden, dafs beim Lösungsvorgang das Quantum des Lösungsmittels (das Produkt $d \times L$ in der Formel für M) eine Abnahme erfahren hat, bezw. dafs ein Teil des Lösungsmittels mit der Substanzmenge s zu einer stabilen chemischen Verbindung zusammengetreten ist, wenn also eine Assoziation zwischen dem gelösten Stoff und Lösungsmittel Platz gegriffen hätte. Dieser Einflufs, welcher die Werte der beobachteten Molekulargewichte zu vermindern, bezw. die i-Werte zu erhöhen strebt, wird um so erheblicher sein, je konzentrierter die Lösungen sind (vergl. S. 237).

Es kann immerhin zugegeben werden, dafs in diesem speziellen Lösungsmittel die Gesetze der osmotischen Theorie zu Abweichungen führen könnten, weil zu konzentrierte Lösungen untersucht worden sind, — es bleibt aber doch auffallend, warum bei denselben Konzentrationen in wässerigen Lösungen die Forderungen der Theorie mit den Messungsergebnissen sich decken.[1]

---

[1] Vergl. auch VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 119; NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 136; **26**, 709; ARCHIBALD, *Elektrochem. Zeitschr.* **6** (1899), 89.

Für die beiden Salze der Gruppe III ist es noch notwendig, nachzuschauen, ob sie als Elektrolyte hinsichtlich der i-Werte auch noch in einer anderen Beziehung der Theorie genügen: es müssen ja die nach den osmotischen Methoden gewonnenen i-Werte identisch sein mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten, oder für unsere Elektrolyte mufs $i = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}} = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ sein.

Um eine Prüfung dieser Forderung zu bewerkstelligen, müssen die Werte für μ_∞ bekannt sein; für die fraglichen Salze liegen uns leider keine genauen Daten vor, so dafs von einem direkten und quantitativen Vergleich abgesehen werden mufs. Wir können aber indirekt eine annähernde Prüfung auf Grund folgender Betrachtungen durchführen: die Jodide $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$ besitzen für eine Verdünnung von $v = 8$ die Werte $i = 1.18$, bezw. $i = 1.17$; danach wären 18%, bezw. 17% der Gesamtmenge in die Ionen zerfallen. Da nun die elektrische Leitfähigkeit der beiden Salze bei dieser Verdünnung $\mu_8 = 83.1$, bezw. $\mu_8 = 90.2$ beträgt, so müfsten bei vollständiger Dissoziation, also für $i = 2$ und $v = \infty$, die Grenzwerte der Leitfähigkeit das Sechsfache der Werte von μ_8 annehmen, also $\mu\infty = 500$, bezw. 540 erreichen, ein Resultat, welches wenig wahrscheinlich sein dürfte, wenn wir uns erinnern, dafs die elektrische Leitfähigkeit derselben Salze bei $v = 1024$ Litern nur 157.3 und 154.7 ist.

Das allgemeine Ergebnis dieser Diskussion der Daten für die Molekulargewichte im flüssigen Schwefeldioxyd geht dahin, dafs die erhaltenen i-Werte: a) für die meisten Elektrolyte nicht einmal dem Sinne nach den theoretischen Forderungen genügen, indem (bei $i < 1$) das Molekulargewicht gröfser als das normale ist, b) die wenigen Stoffe, die einen qualitativen Anschlufs an die Theorie zeigen (d. h. wo $i > 1$ ist), keine Übereinstimmung (der Gröfse nach) zwischen $i = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$ und $i = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ wahrnehmen lassen.

Mufs demnach zugestanden werden, dafs nach den bisherigen Messungsergebnissen die Elektrolyte in flüssigem SO_2 weder in qualitativer, noch in quantitativer Beziehung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie im Einklang stehen, so ergiebt sich andererseits beim Vergleich der Leitfähigkeitskurven (Fig. 2) mit den i-Kurven (Fig. 18), dafs zwischen diesen beiden

Gröfsen: der Leitfähigkeit und dem i-Wert, ein unverkennbarer Parallelismus besteht, indem diejenigen Salze, welche eine höhere Leitfähigkeit zeigen, auch einen gröfseren i-Wert besitzen. Das zeigt sich schon in der Zunahme des i-Wertes in den Ammoniumderivaten (Tab. 85, 86), welche mit der Zunahme der Leitfähigkeit Hand in Hand geht; allgemeiner noch geht es aus der folgenden Tabelle hervor, welche die Leitfähigkeits- und die i-Werte für $^1/_8$-normale Lösungen enthält:

Tabelle 88.

Formel:	μ_8	i_8
$N(C_2H_5)H_3Cl$	3.26	0.68
$N(C_7H_7)H_3Cl$	5.6	0.72
$N(CH_2)H_3Cl$	7.4	0.62
$N(CH_3)_2H_2Cl$	9.0	0.82
NH_4CNS	9.2	>0.40
$N(CH_3)_3HCl$	10.2	0.96
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	10.9	0.76
$N(C_2H_5)_3HCl$	16.0	1.05
KCNS	>17.5	0.68
NaJ	>29.9	>0.57
NH_4J	>35.8	0.71
KJ	35.6	0.74
$S(CH_3)_3J$	73.6	1.06
$N(CH_3)_4Cl$	78.6	1.03
$N(CH_3)_4Br$	79.9	0.97
$N(CH_3)_4J$	83.1	1.18
$N(C_2H_5)_4J$	90.2	1.17

Es entsteht nunmehr die Frage: wodurch können jene Widersprüche zwischen den Ergebnissen des Experimentes und den Forderungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation hervorgerufen und erklärt werden?

Nehmen wir den krassesten Fall voraus, d. h. die Thatsache, dafs die Meistzahl der untersuchten Salze nicht einmal qualitativ dem ARRHENIUS'schen Satze gehorcht. Die Salze sind Stromleiter, folglich müssen sie zu einem gewissen Grade in Ionen dissoziiert sein, es mufs für sie also $i \geqq 1$ sein, — statt dessen erhalten wir die Werte $i = 0.5—1$. Für die Berechnung von i diente uns die Formel $i = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$; es kann daher folgendes eingetreten sein:

1. $M_{\text{ber.}}$ ist zu klein, d. h. das nach der chemischen Formel berechnete Molekulargewicht entspricht nicht dem Zustande des

Salzes im flüssigen SO_2; an Stelle der monomolekularen Salze müfsten wir polymere Molekeln derselben in die Rechnung einführen, um zum normalen i-Werte zu gelangen;

2. $M_{beob.}$ ist zu grofs; zur Ermittelung von $M_{beob.}$ diente uns die Formel $M = \frac{E \times s \times 100}{d \times L \times \vartheta}$, — wollen wir dieselbe analysieren, um zu erfahren, durch welchen der Faktoren eine Steigerung des M-Wertes erfolgen könnte: nimmt s zu, so wächst auch proportional ϑ, lassen wir $L \times d$ (die Menge des Lösungsmittels) wachsen, so mufs ϑ im umgekehrten Verhältnis hierzu abnehmen, — also in beiden Fällen heben sich die Wirkungen auf und M bleibt intakt; würde dagegen durch den Lösungsvorgang das Produkt $d \times L$ eine Abnahme erfahren, indem z. B. ein Teil des Lösungsmittels mit der Substanzmenge s zu einer stabilen chemischen Verbindung zusammengetreten wäre, so müfste hierdurch ϑ gesteigert und M vermindert, d. h. ein kleines M erhalten werden, — wir haben aber gerade das Umgekehrte, ein zu grofses M, beobachtet. Um von dem zu grofs gefundenen M zum normalen Wert zu gelangen, müfsten wir uns entweder $d \times L$ vermehrt denken, — eine etwaige Vermehrung der eingewogenen Menge des Lösungsmittels beim Lösungsprozefs hat aber vorläufig keine physikalische Deutung, — oder wir müfsten uns ϑ erhöht denken, d. h. die Siedepunktserhöhung ist beim Versuch zu klein ausgefallen, was eine Folge von Polymerisation sein kann, dann aber unter Punkt 1. fällt, — oder wir müfsten uns E verkleinert denken, d. h. der bei der Berechnung angewandte Wert für die Konstante E ist zu grofs. Hiermit ist die prinzipiell wichtige Frage angeregt worden, ob die Konstante E thatsächlich a) für alle Konzentrationen ein und desselben Elektrolyten, und b) für verschiedene Elektrolyte — als unveränderlich angesehen werden darf?

Da $E = \frac{0.0198\, T^2}{W}$, so geht diese Frage in die andere Form über: ändert sich die Verdampfungswärme W eines Lösungsmittels je nach der Konzentration und Natur des gelösten Stoffes, oder bleibt sie, der stillschweigenden Voraussetzung entsprechend, konstant? Da experimentelle Daten über die direkte Bestimmung der latenten Verdampfungswärme von Salzlösungen uns

nicht vorlagen, so wollen wir die Frage auf folgendem Wege zu lösen versuchen. Die Salze lösen sich in flüssigem Schwefeldioxyd bei seinem Siedepunkt unter erheblicher Wärmeentwickelung (S. 242); zur Verdampfung solcher Lösungen werden daher gröfsere Wärmemengen erforderlich sein, als zur Verdampfung des reinen Lösungsmittels, wobei die Wärmemengen variieren werden je nach der Konzentration und Natur des aufgelösten Stoffes, indem die Wärmetönung beim Lösen von diesen beiden Faktoren bedingt wird. Für eine Veränderlichkeit, bezw. Erhöhung der Verdampfungswärme von Lösungen in SO_2 spricht auch der Umstand, dafs zwischen der latenten Verdampfungswärme, Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung ein Parallelismus besteht (vergl. S. 208 f.), — für Salzlösungen, bezw. Gemische, die Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung aber gröfser ist, als für die reinen Lösungsmittel, folglich rückwärts geschlossen werden mufs, dafs dann auch die Verdampfungswärme gröfser sein wird. Die Ergebnisse der Siedepunktsmethode liefern ihrerseits zahlreiche Bestätigungen zu unserer Annahme; aus den Messungen von Beckmann, Fuchs und Gerhardt,[1] sowie von Bernhard[2] ergiebt sich unzweideutig, dafs die nach der Siedepunktsmethode ermittelten Daten für die latente Verdampfungswärme ein und desselben Lösungsmittels sowohl mit der Konzentration, als auch mit der Natur des gelösten Stoffes schwanken, wobei Abweichungen bis zu 40% vorkommen können (z. B. Benzyl in Normalbuttersäure, vergl. Bernhard). — Fassen wir das Gesagte zusammen, so resultiert, dafs unsere Annahme von der Veränderlichkeit der latenten Verdampfungswärme des Lösungsmittels, je nach der Natur und Konzentration des gelösten Stoffes, sehr wahrscheinlich sein dürfte. Würde also im Falle des Schwefeldioxyds die Verdampfungwärme seiner Lösungen thatsächlich gröfser sein, als für das reine Lösungsmittel ermittelt worden war, so müfste andererseits für E ein Wert resultieren, der kleiner wäre als der Wert $E = 15.0$, — folglich hätten wir bei unseren Berechnungen des Molekulargewichts $M_{\text{beob.}}$ einen zu grofsen Wert benutzt und dadurch ein zu grofses Molekulargewicht erhalten.

Von vornherein ist die Möglichkeit zuzugeben, dafs jeder der diskutierten Faktoren in Aktion treten kann, um die experimentell nachgewiesenen Anomalien hervorzurufen; wir glauben jedoch zu

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 473.
[2] Dissertation, Giefsen, 1897.

der Behauptung berechtigt zu sein, dafs der letztere (die Veränderlichkeit des E-Wertes, bezw. der latenten Verdampfungswärme)[1] eine weniger hervortretende Rolle spielt, als speziell die erstgenannten Faktoren, d. h. die Polymerisation und Assoziation. Im Nachstehenden wollen wir daher nur diese beiden einer Betrachtung unterwerfen.

1. Die Annahme einer Polymerisation der Salzmolekeln im flüssigen Schwefeldioxyd mufs zuerst von der chemischen Seite aus diskutiert werden. Die untersuchten Salze waren die Chloride, Bromide und Jodide, sowie Sulfocyanide teils des Ammoniums und der alkylsubstituierten Ammoniumbasen, teils des Trimethylsulfoniums; die gröfsten Melekulargewichte (also den höchsten Grad der Polymerisation) hatten wir nun beobachtet sowohl beim KJ, NaJ, RbJ, als auch beim KCNS, NH_4CNS, $N(CH_3)H_3Cl$, $N(C_2H_5)H_3Cl$, $N(C_7H_7)H_3Cl$. Für Jod ist die Tendenz zur Addition und Bildung von Polyjodiden bekannt, es könnte daher ein Zusammentritt von mehreren Molekeln der Jodide zu einer komplexen Molekel zugegeben werden. Die gleiche Möglichkeit kann auch für die Rhodanide zugestanden werden, da in denselben mehrwertige Atome (S, N, C) vorkommen. Analog dem Jod müssen wir auch das Chlor als mehrwertig ansehen, obgleich den Chloriden kein so ausgesprochener Trieb zur Polymerisation zuzusprechen sein dürfte, wie den Jodiden.

Positiver gestaltet sich aber das Problem, wenn wir die anderen Lösungsmittel zum Vergleich heranziehen, bezw. das Verhalten der Salze in den organischen und auch den anorganischen dissoziierenden Lösungsmitteln diskutieren. Hierbei müssen wir folgendes konstatieren: binäre Salze (etliche Chloride, Jodide u. s. w. der Alkalimetalle) zeigen in Äthylalkohol,[2] im normalen Propylalkohol,[3] im Amylalkohol[4] eine deutliche Tendenz zur Bildung von polymeren Molekeln; dieselben Salze geben ein doppeltes Molekulargewicht auch in Essigsäure,[5] — Salzsäure und Trichloressigsäure liefern Doppelmolekeln in Ameisensäure.[6] Trotz aus-

[1] Eine experimentelle Verfolgung dieser Hypothese behalten wir uns vor.

[2] Hittorf, Ostwald's Klassiker, Nr. 23, S. 112; Woelfer, *Zeitschr. phys. Chem.* **15**, 510; Cohen, ebendas. **25**, 1; Jones, ebendas. **31** (1899), 114.

[3] Schlamp, ebendas. **14** (1894), 272.

[4] Andrews und Ende, ebendas. **17** (1895), 136.

[5] Zanninovich-Tessarin, ebendas. **19** (1896), 251; Beckmann, ebendas. **6** (1890), 450.

[6] Zanninovich-Tessarin, l. c.

gesprochener elektrolytischer Dissoziation geben die Salze in Pyridin und Benzonitril[1] polymere, bezw. normale Molekulargewichte; polymere Molekeln existieren auch in den Lösungen von Nitrobenzol[2] und Urethan,[3] während in dem guten Ionisierungsmittel Aceton[4] die Elektrolyte das normale Molekulargewicht aufweisen.

Hieraus ergiebt sich der allgemeine Schlufs, dafs die Elektrolyte in den organischen dissoziiernden Lösungsmitteln (Alkoholen, Säuren, Ketonen, Nitrilen, Nitrokörpern, Amidoderivaten) eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von assoziierten (polymeren) Molekeln besitzen, mit andern Worten, dafs in solchen Lösungen keine Identität der *i*-Werte besteht, falls dieselben einerseits nach den osmotischen Methoden, andererseits aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt worden sind.

Dafs in den anorganischen Ionisierungs- und Lösungsmitteln die gleichen Polymerisationserscheinungen sich nachweisen lassen, sollen die folgenden Thatsachen illustrieren: im flüssigen Ammoniak[5] zeigen Nichtelektrolyte, sowie binäre Elektrolyte die Tendenz, in höheren Konzentrationen sich zu assoziieren, bezw. in polymere Molekeln überzugehen; im flüssigen N_2O_4[6] geben Salpetersäure, Trichloressigsäure u. s. w. bei höheren Konzentrationen oft ein doppelt so hohes Molekulargewicht; für wässerige Lösungen der Elektrolyte sind zahlreiche Fälle von polymeren Molekeln und polymeren Ionen bekannt,[7] es sei nur an die Polymerie der Cadmiumsalze, der Zinksalze, der Quecksilbersalze, sowie der Salze des Magnesiums, Eisens, Kupfers erinnert, es sei betont, dafs auch binäre Salze, z. B. Silbernitrat, ebenfalls in konzentrierten Lösungen als polymere Molekeln existieren können (Ostwald).[7] — Es liegt also

---

[1] Werner, *Z. anorg. Chem.* 15, 18. 31; Lincoln, *Journ. Phys. Chem.* 3, 469; Speransky, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32, 803.

[2] Kahlenberg-Lincoln, *Journ. phys. Chem.* 3 (1899), 29.

[3] Castoro, *Zeitschr. phys. Chem.* 29 (1899), 384.

[4] Dutoit-Friderich, *Bull. soc. chim.* [3] 19, 321.

[5] Franklin und Kraus, *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 841.

[6] Bruni u. Berti, *Gazz. chim.* 30 II (1900), 151. Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen sind bisher nicht gemacht worden, wir vermuten aber, dafs auch das N_2O_4 ein dissoziierendes Medium sein wird. (Vergl. jedoch Frankland und Farmer, *Journ. Chem. Soc.* 79 (1901), 1356.

[7] Hittorf, Ostwald's Klassiker, Nr. 23, 101; Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 638; Walden, ebendas. 1, 536; Bredig, ebendas. 13, 200; Calame, ebendas. 27, 401; Wershoven, ebendas. 5, 481; Beckmann, ebendas. 6, 460; Jones-Chambers, *Am. Chem. Journ.* 23 (1900), 89; Bose-Ogg, *Zeitschr.*

die Thatsache vor, dafs auch in anorganischen Solvenzien die Elektrolyte zu polymeren Molekeln zusammentreten.

Formulieren wir kurz diese Ergebnisse aus dem Studium der organischen und anorganischen dissoziierenden Lösungsmittel, so müssen wir sagen, dafs die Polymerie der Elektrolyte in Lösungen eine weit verbreitete Thatsache ist, infolge dessen erscheint auch die Annahme von polymeren Salzmolekeln im flüssigen Schwefeldioxyd als keine unberechtigte und unwahrscheinliche. Gerade die Häufigkeit des Vorkommens von Polymerie der Elektrolyte in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, sowie bei den verschiedenartigen Salztypen und Elektrolyten legt die Annahme nahe, dafs die Existenz von polymeren Molekeln der Elektrolyte — anstatt den Ausnahmefall zu bilden — das normale Phänomen ist, dafs in Lösungen alle Elektrolyte erst als polymere Molekeln existieren, wobei je nach der Natur des Elektrolyten und je nach dem chemischen Typus des Lösungsmittels die Depolymerisation bei verschiedener Konzentration beginnen kann.

2. Als zweite mögliche Ursache für die Widersprüche der ermittelten *i*-Werte gegenüber den theoretisch geforderten hatten wie die Wechselwirkung zwischen den gelösten Elektrolyten, bezw. zwischen den Ionen, und dem dissoziierenden Medium hingestellt. Die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit solcher komplexen Assoziationsprodukte ist theoretischerseits von den hervorragendsten Vertretern der Wissenschaft im allgemeinen zugelassen worden.[1] Was speziell die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd betrifft, so möchten wir zur praktischen Unterstützung dieser Ansicht von der Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel an folgende Thatsachen erinnern. Zu allererst ist es die Farbenänderung, welche auftritt, wenn Elektrolyte (und Nichtelektrolyte) im flüssigen SO_2 gelöst werden: so sind alle Lösungen von Jodiden intensiv gelb gefärbt, — diese Farbe kommt aber z. B. weder dem KJ als solchem, noch dem Jod-Ion, noch dem K-Ion zu, es sei denn, dafs man die Annahme mache, ein in Wasser farbloses Ion könne (bei gleicher Molekulargröfse) in einem andern Lösungsmittel als ein gefärbtes Ion auftreten. Dagegen kennen wir die Thatsache,

---

Elektrochem. 5, 163; OSTWALD, Lehrbuch II, S. 604. 611. 617 (1893); ABEL, *Z. anorg. Chem.* 26, 379 ff. 436; FOSTER, *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 626; NOYES, ebendas. 36 (1901), 63. 80. LOOMIS, ebend. 37, 424. Dafs auch binäre Salze polymer sein können (z. B. NH_4NO_3, LiCl, LiJ), vergl. OSTWALD, Lehrbuch I, 747; NOYES, l. c. S. 65.

[1] Vergl. die ausführlichen Litteraturhinweise oben S. 182.

dafs das SO_2 mit vielen Salzen und Verbindungen sich assoziiert und dabei gefärbte Produkte liefert, die mehr oder weniger beständig sind: mit Aluminiumchlorid entsteht eine rötliche Flüssigkeit $AlCl_3 \cdot SO_2$,[1] mit Phenol ein Additionsprodukt,[2] mit Ammoniak und Amiden[3] liefert es gelbgefärbte Verbindungen u. s. w. Mit Elektrolyten (Salzen) entstehen ähnliche Assoziationsprodukte, die zum Teil sogar in wässerigen Lösungen beständig sind, so z. B. mit Metalljodiden[4] und mit Uransäure.[5] Es liegen hiernach greifbare Beweise für die Existenz solcher Assoziationsprodukte zwischen Salz und Lösungsmittel vor.

Neben diesem chemischen Moment möchten wir noch auf einen physikalischen Faktor hinweisen, der ebenfalls zur Bestätigung der Annahme einer Assoziation von gelöstem Stoff und Lösungsmittel herangezogen werden kann: die Salze lösen sich im flüssigen Schwefeldioxyd unter bedeutender Wärmeentwickelung, — dies erhellt sowohl aus dem negativen Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit (vergl. S. 197), als auch aus einigen direkten Messungen, die von uns beim Siedepunkt angestellt worden sind.

Die Annahme einer Aggregation von Molekeln in der Lösung findet schliefslich eine Stütze auch in der Thatsache, dafs das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, welches eine einfache Konsequenz des so wohl begründeten Massenwirkungsgesetzes bildet, für Salzlösungen keine Geltung besitzt; eine rechnerische Verfolgung dieses Gedankens erfordert die Aufstellung spezieller Hypothesen über die Zusammensetzung und den Zerfall dieser Molekularaggregate und fällt daher aufserhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Resumieren wir nunmehr das oben Dargelegte, so kommen wir zu dem Schlufs, dafs theoretische und experimentelle Gründe sowohl für die Möglichkeit, als auch Wahrscheinlichkeit 1) der Existenz von polymeren Molekeln der Elektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd, 2) der Assoziation von Molekeln des Elektrolyten mit einer gewissen Molekelzahl des Lösungsmittels sprechen; hieraus folgt weiter, dafs die oben dargelegten Anomalien in den i-Werten eine vorläufige

---

[1] Adrianowsky, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **11**, 116.
[2] Hölzer, *Journ. prakt. Chem.* [2] **25**, 463.
[3] Schumann, *Z. anorg. Chem.* **23**, 43; Walden, ebendas. **23**, 376; André, *Compt. rend.* **130** (1900), 1714.
[4] Péchard, *Compt. rend.* **130**, 1188; Berg, *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 499; Volhard, ebendas. **23** (1900), 673.
[5] Kohlschütter, *Lieb. Ann.* **311** (1900), 1.

Erklärung gefunden haben. Die Frage, welche hieran geknüpft werden könnte, welcher von den beiden Faktoren die Hauptursache der Anomalien darstellt, oder ob beide Faktoren gleichmäſsig die abnormen Werte beeinfluſst haben, muſs offen bleiben, da wir noch nicht über die experimentellen Daten verfügen, um eine Entscheidung darüber zu treffen und messend darzuthun. Ein ungefähres Bild von dem Grade der sich vollziehenden Aggregation, bezw. Assoziation der Molekeln können wir uns folgenderart verschaffen. Wir stellen uns die Frage: Welchen minimalsten Wert erreicht i in unseren Lösungen, bezw. aus wie vielen Molekeln kann sich bei höchster Konzentration eine komplexe Molekel bilden? Während bei der elektrolytischen Dissoziation wir nach dem maximalen Wert von i forschen, den Grad der höchsten Dissoziation zu ermitteln trachten, wollen wir hier den Grad der höchsten Aggregation eruieren. Ist man im ersten Fall, wegen der ungenügenden Genauigkeit der Bestimmungen, an dem Studium der sehr verdünnten Lösungen (höchste Dissoziation) leider verhindert, so liegt im gegebenen Fall die Beschränkung wiederum in dem Umstand, daſs für allzu konzentrierte Lösungen die VAN'T HOFF'schen Gesetze nicht mehr genau gelten, ihre Anwendung daher zu falschen Resultaten führen kann. (Diesem Umstand kann man z. B. die Thatsache zuschreiben, daſs in konzentrierten Lösungen das Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt und bei bedeutenden Konzentrationen sogar den normalen Wert erreichen kann (vergl. Tab. 66, 67, 70). In der folgenden Tabelle sind für normale Lösungen die Werte $\frac{1}{i}$, d. h. die Minimalwerte für die Anzahl Molekeln des gelösten Salzes, welche zu einer Molekel zusammentreten, für die am meisten assoziierten Salze zusammengestellt (wobei $v = 1$, vergl. Tab. 84).

(S. Tabelle 89, S. 244.)

Aus den angeführten Zahlen, welche die unteren Werte darstellen, geht hervor, daſs in einigen Fällen wahrscheinlich Komplexe aus wenigstens 4 Salzmolekeln sich bilden. Eine genaue Entscheidung über die Zusammensetzung derselben kann natürlich auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

Zum Schluſs seien noch einige Bemerkungen der quantitativen Beziehung gewidmet, die zwischen den aus der elektrischen Leitfähigkeit und den nach der Siedemethode ermittelten

Tabelle 89.

Formel:	$\frac{1}{i}$
$N(CH_3)H_3Cl$	3.57
NH_4CNS	3.45
NH_4J	2.44
KCNS	2.44
KJ	2.38
$N(C_2H_5)H_3Cl$	2.27
$N(C_7H_7)H_3Cl$	2.27
RbJ	1.92
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1.43
$S(CH_3)_3J$	1.19
$N(CH_3)_2H_2Cl$	1.15

i-Werten für die Elektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd uns entgegentritt. Nach der Theorie ist $i = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$ Wir haben aber gesehen, dafs selbst für unsere besten Elektrolyte eine Identität beider i-Werte nicht stattfindet (die aus der Leitfähigkeit ermittelten i-Werte sind stets gröfser als eins, während die nach der Siedemethode für dieselben Salze gemessenen Werte zwischen $i < 1$, $i = 1$ und $i > 1$ schwanken). Hieran knüpft sich nun die prinzipiell wichtige Frage: Welche von den beiden Methoden kann als das zutreffende Mafs der Dissoziation gelten?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir daran erinnern, dafs nach ARRHENIUS (vergl. oben) der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{t - t_0}{t_0(K-1)} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist, oder für binäre Elektrolyte, wie in unserem Fall, wenn $K = 2$ ist,

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}.$$

Es ist leicht zu ersehen, dafs diese Forderung der elektrolytischen Dissoziationstheorie in allen denjenigen Fällen zutreffen wird, wo der binäre Elektrolyt einzig und allein der elektrolytischen Dissoziation unterliegt. Thatsächlich zeigt sich nun, dafs in verdünnten wässerigen Lösungen solches zutrifft und die nach den verschiedenen Methoden bestimmten i-Werte beste Übereinstimmung zeigen. Dieses Zusammenfallen der i-Werte mufs jedoch sofort aufhören, falls eine Molekularaggregation (Polymerie, Assoziation)

in der Lösung existiert, da alsdann neben der elektrolytischen Spaltung in Ionen noch eine Spaltung der komplexen Molekeln in einfachere eintreten kann: in diesem Fall werden die nach den osmotischen Methoden und nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelten Daten für α eine Discrepanz aufweisen, deren Sinn nach den bisherigen Erfahrungen derart ist, dafs die nach der letzteren Methode gewonnenen Werte stets positiv sind, während die nach den osmotischen Methoden (z. B. nach der Siedepunktsmethode) ermittelten Daten sowohl einen negativen Wert, als auch den Nullwert, bezw. einen positiven Wert annehmen können: ist die Polymerie des Elektrolyten prävalierend, dann wird α negativ sein, ist die elektrolytische Dissoziation vorherrschend, dann ist α positiv, halten sich der Polymerisationsgrad und die Ionenspaltung das Gleichgewicht, so wird $\alpha = 0$. Während in wässerigen Lösungen der zweite Fall (positives α) als der normale beobachtet worden ist, haben wir im Schwefeldioxyd alle drei Möglichkeiten nachgewiesen, wobei vorwiegend das Auftreten eines negativen α-Wertes bemerkt werden konnte. Hieraus läfst sich der Schlufs ziehen, dafs der Betrag einer etwaigen Polymerisation des Elektrolyten in wässerigen Lösungen nur gering sein kann, — vollends wenn wir die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen α- (bezw. i-) Werte berücksichtigen, — jedenfalls nicht gröfser, als der den osmotischen Methoden anhaftende Fehler; dagegen kann er erheblich genug sein, um bei den feineren und über ein grofses Konzentrationsgebiet anwendbaren Leitfähigkeitsmessungen sich geltend zu machen und dadurch die Abweichungen, wie sie z. B. bei Anwendung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes zu Tage treten, herbeizuführen. Hieraus folgt ferner, dafs die wässerigen Lösungen den denkbar einfachsten Fall und das günstigste Versuchsmaterial im Sinne der Anwendbarkeit und Prüfung der elektrolytischen Dissoziationstheorie darbieten, — zeigen doch thatsächlich alle anderen dissoziierenden Lösungsmittel, infolge einer weit gröfseren Komplikation und Mannigfaltigkeit der gleichzeitig verlaufenden Phänomene, viel weniger Neigung, den Forderungen der Theorie sich anzupassen. Greifen wir unsere Lösungen im Schwefeldioxyd heraus, so können in konzentrierteren Lösungen die Phänomene der Assoziation die Wirkung der Dissoziationsphänomene überkompensieren; mit steigender Verdünnung tritt eine Zunahme der elektrolytischen Dissoziation auf, gleichzeitig vollzieht sich aber eine Dissoziation der assoziierten (komplexen) Molekeln in einfachere

(elektrisch neutrale); neben der Spaltung der monomolekularen Salzmolekeln in zwei Ionen ist aber noch die elektrolytische Spaltung der komplexen Molekel in einfache oder komplexe Ionen möglich; mit wechselnder Konzentration verschiebt sich das gegenseitige Verhältnis beider Dissoziationsphänomene, doch auch die Art der Ionen und deren Beweglichkeit erleidet eine Veränderung je nach der Konzentration der Lösung. In einem solchen Fall werden die osmotischen Methoden uns kein Mafs der elektrolytischen Dissoziation abgeben: wir haben ja konstatiert, dafs ungeachtet der vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit die Siedepunktsmethode für den Dissoziationsgrad α einen negativen Wert ergab; da uns aber auch die Natur der Assoziation und der anfängliche Assoziationsgrad der gelösten Molekeln unbekannt sind, so können die osmotischen Methoden leider auch kein eindeutiges Bild der Dissoziation überhaupt geben. Für die Ermittelung des Grades der elektrolytischen Dissoziation verbleibt also nur die Methode der elektrischen Leitfähigkeit. Wenn nun bereits in wässerigen Lösungen und selbst für hohe Verdünnungen die elektrische Leitfähigkeit nicht durchweg als ein genaues Mafs für den Grad der elektrolytischen Dissoziation angesehen werden darf,[1] so scheint die Folgerung berechtigt zu sein, dafs im Hinblick auf die eben dargelegten verwickelten Dissoziationsphänomene in Schwefeldioxydlösungen auch diese Mefsmethode mit Vorsicht zu behandeln und ihre Ergebnisse vorläufig nur als annähernde Schätzungen zu verwerten sind.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die allgemeinsten Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Das reinste Schwefeldioxyd besitzt im flüssigen Zustand eine Leitfähigkeit, welche der des flüssigen Wassers und des flüssigen

[1] Nernst, Theoret. Chemie, S. 466 (1898); van't Hoff, Vorlesungen II, S. 61 (1899); Ostwald, Grundrifs, S. 406 (1899); Cohen, *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898), 1 ff.; van Laar, ebendas. **25**, 79 ff.; Jahn, ebendas. **33**, 545 und **35**, 9; **36**, 453; **37**, 490; **38**, 125 (1901) [dazu: Arrhenius, ebendas. **28**, 333; **36**, 28; **37** (1901), 315; Noyes, ebendas. **26**, 707]; Sand, ebendas. **36** (1901), 499; Sackur, *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 471 u. *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 129 (1901); Bancroft, ebendas. **31** (1899), 188; Nernst, ebendas. **36**, 596; **38**, 487. — Über Widersprüche gegen die elektrolyt. Dissoziationstheorie vergl. auch: Tarugi-Bombardini, *Gazz. chim.* **30** II, 405; Kahlenberg, *Journ. Phys. Chem.* 5 (1901), 339; Jaumann, *Jahrb. Elektrochem.* 7 (1901), 66.

Ammoniaks nahe steht; diese Leitfähigkeit ist nach Analogie mit den beiden letztgenannten Lösungsmitteln einer elektrolytischen Spaltung in $\overset{++}{SO} + \overset{--}{O}$ bezw. in $\overset{++++}{S} + 2\overset{--}{O}$ zuzuschreiben.

2. Das verflüssigte Schwefeldioxyd ist ein Lösungsmittel für viele (binäre) anorganische Salze und die meisten Salze organischer Basen, wie auch für organische Körper verschiedener Klassen, — die Auflösung vollzieht sich oft unter auffallender Farbenänderung.

3. Die Lösungen der Salze im flüssigen Schwefeldioxyd leiten gut den elektrischen Strom: manche von ihnen besitzen ein gröfseres Leitvermögen als wässerige Lösungen derselben Salze bei gleicher Temperatur und Konzentration, andere dagegen ein erheblich geringeres.

4. Die für wässerige Salzlösungen in Bezug auf das Leitvermögen gültigen einfachen Gesetze lassen sich zum gröfsten Teil nicht auf die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd übertragen und zwar: weder das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen (wenigstens im Gebiete der in Betracht gezogenen stärkeren Konzentrationen), noch das Gesetz, nach welchem die molekulare Leitfähigkeit bei fortschreitender Verdünnung einer Grenze nachweisbar zustrebt, noch die Regel, nach welcher die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung für alle gelösten (binären) Salze gleich sein soll, noch schliefslich das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz — die einfache und notwendige Konsequenz des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes. Dagegen passen sich die Rudolphi'sche und die van't Hoff'sche Formel der Erfahrung ziemlich gut an, wenn man von den schlechten Elektrolyten absieht, wo auch diese Formeln versagen. Die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Leitfähigkeitswerten sind allerdings zum Teil den für wässerige Lösungen statuierten analog, aber auch hier finden sich krasse Widersprüche mit dem Verhalten der wässerigen Lösungen.

5. Einige Salze sind im stande, komplexe Verbindungen zu liefern, was sowohl durch Löslichkeitsvermehrung, als auch durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurde; im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen weisen diese komplexen Verbindungen ein gröfseres Leitvermögen als ihre Muttersubstanzen auf.

6. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur, welche in dem ganzen zugänglichen Temperaturintervall vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Punkt des Schwefeldioxyds ausgeführt worden ist, ergab, dafs die molekulare Leit-

fähigkeit der Salze mit der Temperatur zunächst zunimmt (nach einer parabolischen Gleichung), bei einer bestimmten, von der Natur des gelösten Salzes und von seiner Konzentration abhängigen Temperatur ein Maximum erreicht, um dann abzufallen und schliefslich bei der kritischen Temperatur zu verschwinden. Aus den darauf bezüglichen oben dargelegten Einzelheiten geht hervor, dafs die SO_2-Lösungen — ebenso wie in Bezug auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration — auch in Bezug auf den Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit ein eigenartiges Verhalten besitzen, indem das, was in wässerigen Lösungen zu den Ausnahmen gehört, hier die Regel bildet; so die Veränderlichkeit des Temperaturkoëffizienten selbst in Abhängigkeit von der Temperatur, Konzentration und schliefslich auch von der Natur des Salzes, das Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit und das Vorwalten der negativen Temperaturkoëffizienten; aus dem letzteren Umstand ist darauf geschlossen worden, dafs die Neutralsalze bei ihrer Dissoziation in Ionen im flüssigen Schwefeldioxyd Wärme entwickeln müssen.

7. Das durch bei höherer Temperatur angestellte Versuche nachgewiesene Verschwinden der Leitfähigkeit im kritischen Punkt — trotzdem die gelösten Elektrolyte auch oberhalb desselben gelöst bleiben — führt uns zu der allgemeinen Erkenntnis, dafs die elektrische Leitfähigkeit und die dieselbe hervorrufende elektrolytische Dissoziation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft sind.

8. Diese Erkenntnis läfst weiter die Frage entstehen, welche Faktoren es sind, die die notwendige und ausreichende Bedingung für das Auftreten der Ionenspaltung und der Leitfähigkeit bilden. Diese Frage findet ihre Beantwortung darin, dafs neben der Dielektrizitätskonstante (Thomson und Nernst), dem Vorhandensein ungesättigter Valenzen im Lösungsmittel (Brühl), der Medialenergie (bezw. ihrer Funktionen: der spezifischen, Verdampfungs- und Schmelzwärme) des Lösungsmittels (Brühl) und seinem Assoziationsgrad (Crompton, Dutoit) — es die Oberflächenspannung ist — gemessen durch die gehobene Molekelzahl —, welche die Gröfse der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels direkt bestimmt. Diese Beziehung findet ihren Ausdruck und ihre Bestätigung sowohl darin, dafs beide Gröfsen: die Oberflächenspannung und die Leitfähigkeit, bei der kritischen Temperatur verschwinden, als auch darin, dafs von verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln diejenigen, welche

ein bedeutendes Ionisierungsvermögen besitzen, durchweg auch grofse Oberflächenspannung aufweisen, was an der Hand der Tabellen 58 und 59 deutlich nachgewiesen wird. Jedoch mufste dieser Satz dahin eingeschränkt werden, dafs eine absolute Proportionalität der dissoziierenden Kraft mit der Oberflächenspannung (und auch der Dielektrizitätskonstante, Verdampfungswärme u. s. w.) insofern von vornherein ausgeschlossen erscheint, weil diese Gröfsen in verschiedenem Mafse erstens von der Temperatur, zweitens aber auch von der Natur des gelösten Elektrolyts abhängig sind.

9. Auf Grund der Berechnung ist die molekulare Siedepunktserhöhung im flüssigen Schwefeldioxyd zu 15.0 bestimmt worden, und dieser Wert durch Molekulargewichtsbestimmungen an einigen Nichtelektrolyten gut bestätigt gefunden. Umgekehrt konnte daraus geschlossen werden, dafs sich die Nichtelektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd normal verhalten, d. h. normale Molekulargröfsen aufweisen.

10. Hiergegen zeigen die Elektrolyte (Salze) — entgegen der Theorie und der Erwartung — durchweg zu hohe Molekulargewichte, in den meisten Fällen sogar höhere, als die normalen, während die Theorie für dissoziierte Körper kleinere Molekulargewichte — entsprechend dem Zerfall der Verbindung in ihre Bestandteile — verlangt. Dabei hat sich gezeigt,

1) dafs die *i*-Werte (d. h. die Werte für die Anzahl Molekeln, welche aus einer Molekel des gelösten Salzes entstehen) für diejenigen Salze, welche gröfsere Molekulargewichte als die normalen besitzen, mit der Verdünnung steigen, während sie bei den anderen (welche den Forderungen der Dissoziationstheorie sich scheinbar fügen) mit fortschreitender Verdünnung abnehmen: in beiden Gruppen streben die *i*-Werte dem Werte 1 zu;

2) dafs diejenigen Salze, welche gröfsere Leitfähigkeit besitzen, auch gröfsere *i*-Werte aufweisen und umgekehrt.

11. Um die Thatsache der gröfseren Molekulargewichte mit der Theorie zu vereinigen, wurde angenommen, dafs aufser der elektrolytischen Dissoziation auch eine (nichtelektrolytische) Assoziation in Lösungen des flüssigen Schwefeldioxyds Platz greift, — eine Annahme, welche ihrerseits die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes zu erklären im stande ist. Weiter wurde nahe gelegt, dafs diese Assoziation a) zwischen den einzelnen Salzmolekeln (Polymerisation), und b) unter der Mitwirkung des Lösungsmittels stattfindet, indem mehrere Molekeln des Salzes mit einer oder mehreren Molekeln des

Lösungsmittels zu einer komplexen Molekel zusammentreten, welche ihrerseits Ionen abzuspalten im stande ist (direkt oder nach vorherigem Zerfall in die Bestandteile). In der That scheint eine derartige Hypothese nicht nur mit den allgemein verbreiteten Anschauungen über die Konstitution der Lösungen im besten Einklang zu stehen, sondern auch in unserem speziellen Fall sehr gut sowohl dem chemischen Charakter des Lösungsmittels (Existenz komplexer Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen auch in wässeriger Lösung), als auch den physikalischen Eigenschaften der SO_2-Lösungen (Farbe, Wärmeentwickelung beim Lösungsprozeſs) sich anzupassen.

12. Die im flüssigen Schwefeldioxyd auftretenden Erscheinungen scheinen ein Prototyp für das allgemeine Verhalten der Elektrolyte in (nichtwässerigen) Lösungen zu repräsentieren.

Riga, Polytechnikum, 12. März 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1901.

Notiz über Cerperoxyd.

Von

E. Baur.

Bei der Sauerstoffaktivierung durch Bildung von Peroxyden findet man gewöhnlich ein Aktivierungsverhältnis 1 : 1. Von Ostwald[1] ist darauf hingewiesen worden, dafs der Nachweis eines Falles mit anderem Aktivierungsverhältnis von besonderem Interesse wäre. Ein solcher Fall liegt beim Cer vor. Cerolösungen in Kaliumcarbonat peroxydieren sich an der Luft, wobei sie sich tief dunkelrot färben, und es ist Job[2] gelungen, aus solchen Lösungen einen monoklin krystallisierenden Stoff von der Zusammensetzung $(CO_3)_3Ce_2O_3 \cdot 4\,K_2CO_3 \cdot 12\,H_2O$ zu isolieren. Dieser Stoff enthält also das Cer in der Oxydationsstufe CeO_3, und da das Cerioxyd die Zusammensetzung CeO_2, das Ceroxydul aber Ce_2O_3 besitzt, so folgt ein Aktivierungsverhältnis von 2 : 1.

Die Arbeit von Job ist ziemlich erschöpfend. Im folgenden werden einige Versuche beschrieben, die die Kenntnis der Peroxydation des Cers noch etwas vervollständigen sollen.

Die durch Schütteln oder Durchleiten von Luft peroxydierten Cerolösungen enthalten nicht allen aufgenommenen Sauerstoff in Form von Peroxyd. Vielmehr setzt sich während der Absorption ein Teil desselben mit übrigem Cerosalz zu Cerisalz um. Über die Ausbeute an Peroxyd geben die folgenden Versuche Aufschlufs, bei denen die Lösungen mit einem durch eine Gasbürette abgesperrten Luftvolumen auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurden.

Versuch 1. 10 ccm $^1/_{10}$ normales Cerosulfat (= 0.4667 g Cer) + 30 ccm konz. K_2CO_3-Lösung (1 : 1) + 55 ccm Wasser.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 252.

[2] *Ann. Chim.* [7] **20** (1900), 253.

Dauer des Schüttelns	absorbierte ccm	
1h 25′	43	Temperatur 18° C.
2h 35′	47	
7h 25′	48.5	Barometer 715 mm.
6h 45′	48.5	

48.5 ccm = 41.95 ccm im Normalzustand.

Berechnete Absorption (1 Ce = $^3/_2$ O): 55.1 ccm.

Für die Oxydation zu Cerisalz würden erforderlich sein 18.4 ccm (Sauerstoff).

Demnach befinden sich 66.9 % des Cers in der Peroxydstufe.

Versuch 2. 10 ccm $n/10$ Cerosulfat + 20 ccm K_2CO_3-Lösung (1 : 1) + 50 ccm Wasser.

Dauer des Schüttelns	absorbierte ccm	
0h 10′	7.6	Temperatur 20.5° C.
1h 45′*	41.8	Barometer 712 mm.
4h 50′	57.6	* Um diese Zeit wurden
5h 55′	57.6	10 ccm K_2CO_3-Lösung
		(1 : 1) zugegeben.

57.6 ccm = 49.1 ccm im Normalzustand.

Demnach wurden in diesem Versuch 83.6 % des Cers peroxydiert.

In beiden Versuchen sind die Lösungen anfänglich trübe von ausgeschiedenem Cerokaliumkarbonat. Zum Schluſs resultieren dunkelrote klare Lösungen. Bei Versuch 2 muſste, um klare Lösung herbeizuführen, gegen den Schluſs des Versuches noch Kaliumkarbonat zugesetzt werden. Im übrigen ist geringe Alkalität für die Ausbeute ersichtlich vorteilhaft.

Weiterhin wurde die Oxydation der alkalikarbonatischen Cerolösungen in Gegenwart von arseniger Säure verfolgt, ähnlich wie dies Manchot[1] mit den Ferrolösungen gethan hat. Es entstehen dabei hellgelbe Lösungen von Cerikaliumkarbonat, bez. gelbe basische Cerifällungen, während sich daneben die arsenige Säure, welche als „Acceptor“ wirkt, oxydiert.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 27, 420.

Man hat unter diesen Umständen eine Sauerstoffabsorption von annähernd dem Betrage zu erwarten, welcher der quantitativen Bildung von Cerperoxyd entspricht, vorausgesetzt, dafs die zugesetzte arsenige Säure die Acceptorwirkung des Cerosalzes bei weitem übertrifft. Bei der ersten der beiden folgenden Versuchsreihen ist diese Bedingung auch erfüllt. Die Versuche sind übrigens mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, indem bei ihrer langen Dauer die Eigenoxydation der arsenigen Säure nicht zu vernachlässigen ist. Sie wurde ermittelt durch Beobachtung der langsamen, linear mit der Zeit fortschreitenden Absorption, welche nach beendeter Ceroxydation stattfindet. Mit merklicher Übereinstimmung betrug sie in den folgenden Versuchen 0.5 ccm pro Stunde. Um diese Gröfse wurde die direkt abgelesene Anzahl Kubikcentimeter vermindert und in der Tabelle dieser als „corr.“ Werte zur Seite gestellt.

Zusammensetzung der absorbierenden Lösung	Eine Lösung von 10 ccm *n*/10-Cerosulfat + 20 ccm K_2CO_3-Lösung (1 : 1) wird vermischt mit 130 ccm einer Lösung, welche enthält:				
	a) 15 g K_2CO_3 und 15 g As_2O_3		b) 30 g K_2CO_3 und 15 g As_2O_3		
Temperatur:	15°	17°	19°	19°	19°
Barometer:	715	712	713	720	712
direkt abgelesene ccm:	65.8	65.6	59.8	54.0	58.0
Dauer der Absorption:	6^h	6^h 30′	5^h 30′	5^h 30′	5^h
corr. ccm:	62.8	62.3	57.1	51.3	55.5
reduziert auf Normalbedingungen:	54.8	53.8	48.8	44.3	47.4

Berechnet für 100 % Peroxyd : 55.1 ccm.

Die Peroxydation findet auch statt, wenn Cerotartrat in Kaliumkarbonat gelöst und Luft durchgeleitet wird. Dies bewog mich, den analogen Versuch mit Ferrolösungen anzustellen. Ich bekam jedoch kein Eisenperoxyd, sondern nur oxydische Lösungen. Wenn man Ferrosulfat mit neutralem Kaliumtartrat im Überschufs versetzt, konzentrierte K_2CO_3-Lösung zusetzt und Luft durchleitet, so geht die erst farblose Lösung durch tief meergrün in gelbgrün über. Die Farbe erinnert an diejenige des Ferrioxalions oder an diejenige der Uranolösungen. Eine ebenso gefärbte Lösung erhält man durch Versetzen einer Ferriammonsulfatlösung mit überschüssigem neutralen Kaliumtratrat und konzentrierte K_2CO_3-Lösung. Ist in beiden

Fällen das Kaliumtartrat nicht im Überschufs zugegen, so haben die Lösungen die gewöhnliche rotbraune Farbe der Ferrilösungen. In der gelbgrünen Lösung mufs ein gewisses komplexes Ferrisalz vorhanden sein, dessen Zusammensetzung vorläufig dahingestellt bleiben mufs, da ich die Lösungen nicht zum krystallisieren bringen konnte.

Ferner untersuchte ich die Wirkung des Cers auf die Reaktion zwischen Jodkalium und Hydroperoxyd, ähnlich wie dies MANCHOT[1] beim Eisen ausführte.

In saurer Lösung wirken Cerosalze nicht merklich katalytisch auf Jodkalium und Hydroperoxyd, auch nicht bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfersulfat. Der Versuch wurde ausgeführt mit einer Lösung von der Zusammensetzung $n/103\,KJ + n/103\,H_2SO_4 + n/103\,H_2O_2$ + einige Tropfen $n/10\,Ce_2(SO_4)_3$.[2]

In neutraler Lösung dagegen findet eine Jodabscheidung statt, während sich aufserdem Cerihydrat bildet. Der eine Vorgang ist zeitlich an den anderen geknüpft. Dies spricht dafür, dafs aus Hydroperoxyd und Ceroxydul zuerst Peroxyd entsteht und dieses dann Jod aus Jodkalium abscheidet unter Übergang zum Cerioxyd.

Würde dieser Vorgang allein stattfinden, so würde pro Äquivalent Cer $^2/_3$ Verbindungsgewicht Jod zur Abscheidung gelangen müssen. Dem ist jedoch nicht so; denn erstens findet eine Wirkung zwischen Peroxyd und Oxydul statt, welche die ausgeschiedene Jodmenge verringert, zweitens läfst sich eine katalytische Wirkung des in feinster Verteilung suspendierten Cerihydrates auf die Reaktion zwischen Jodkalium und Hydroperoxyd erkennen, wodurch die Jodmenge wieder vermehrt wird.

Folgendes sind die Ergebnisse der Versuche:

Es wurden (unter Rühren) eingetragen 10 ccm $n/10\,Ce_2(SO_4)_3$ in eine Mischung von:

a) 10 ccm $n/10\,H_2O_2$[3] + 50 ccm $n/10\,KJ$ + 130 ccm H_2O
b) 15 ccm $n/10\,H_2O_2$ + 40 ccm $n/10\,KJ$ + 135 ccm H_2O
c) 20 ccm $n/10\,H_2O_2$ + 40 ccm $n/10\,KJ$ + 130 ccm H_2O
d) 25 ccm $n/10\,H_2O_2$ + 40 ccm $n/10\,KJ$ + 125 ccm H_2O
e) 30 ccm $n/10\,H_2O_2$ + 40 ccm $n/10\,KJ$ + 120 ccm H_2O
f) 40 ccm $n/10\,H_2O_2$ + 50 ccm $n/10\,KJ$ + 100 ccm H_2O
g) 60 ccm $n/10\,H_2O_2$ + 50 ccm $n/10\,KJ$ + 80 ccm H_2O.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2479.
[2] Vergl. BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 260.
[3] Genauer Titer: 1 ccm = 0.00069 g Sauerstoff.

Dabei schieden folgende Mengen Jod ab:

Zeit in Stunden	Titriertes Jod in ccm Thiosulfat (1 ccm = 0.001262 g Jod) a	b	c	d	e	f	g
			6.55[1]				
			6.60			9.5	
1	2.9						10.5
			6.45			9.7	
			6.45				
		5.3	6.5			10.0	
2	3.1			7.2	8.9		11.0
		5.2	6.5			10.0	
			6.5[2]				
3							
			6.5				
						10.0	
4	3.1					10.0	11.0[3]
						10.5	
			7.0				
5			7·0				

Für $^2/_3$ Verbindungsgewicht Jod auf 1 Äquivalent Cer berechnen sich 6.7 ccm Thiosulfat.

Die katalytische Wirkung des Cerihydrats geht aus den folgenden Versuchen hervor.

Cerihydrat, wie es bei den obigen Versuchen ausgefällt wird, wurde gut ausgewaschen und aufgeschlemmt in einer Mischung von a) 20 ccm $n/10 H_2O_2$ + 40 ccm $n/10$KJ + 140 ccm H_2O, b) 40 ccm $n/10 H_2O_2$ + 50 ccm $n/10$KJ + 110 ccm H_2O. Nach 2 und nach 5 Stunden betrug die ausgeschiedene Jodmenge bez. je 0.7 und 0.85 ccm Thiosulfat. Demnach ist die Katalyse schwach und wird merklich Null, wenn das Cerihydrat sich zu Boden gesetzt hat. Umgekehrt wird man auf eine verstärkte Katalyse schliefsen dürfen, solange das Cerihydrad noch colloid in Lösung ist, also in der Zeit, welche dem Ausflocken und Absetzen des sich bildenden Cerihydrats vorhergeht.

Zusammenfassend ist über diese Jodabscheidungsversuche zu sagen, dafs sie zwar mit der Annahme einer intermediären Peroxydbildung nicht im Widerspruch stehen, aber auch nicht für eine solche beweisend sind.

Gegenüber den analogen Reaktionen beim Eisen zeichnen sich die hier studierten durch Langsamkeit aus. Die Dauer der Sauer-

[1] Im Nullversuch verbraucht : 0.1 ccm Thiosulfat,
[2] „ „ „ : 0.15 „ „
[3] „ „ „ : 0.40 „ „

stoffaufnahmen und Jodabscheidungen betrug in meinen Versuchen beiläufig ebensoviele Stunden, als in den entsprechenden MANCHOT's Minuten.

Wird das Salz von JOB, bereitet nach dessen dritter Methode,[1] mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich neben Kohlensäure Sauerstoff, und in der farblosen Lösung findet man dann neben Cerosulfat Hydroperoxyd. Ich nahm die Zersetzung im Kohlensäurestrom vor und fing die Gase im Azotometer über Kalilauge auf. In der Flüssigkeit wurde das Hydroperoxyd mit Permanganat titriert. Es wurde gefunden:

Angewandte Substanz	enthält Cer[2]	entwickelt Sauerstoff		verbraucht Permanganat (= g Sauerstoff)	totaler Sauerstoff
		ccm (normal)	g		
0.3727	0.0884	7.78	0.0111	0.0040	0.0151
0.2458	0.0583	4.6	0.0067	0.0032	0.0099

Ber.: 1 Ce : $^5/_2$O = 140 : 24 = 5.83

Gef.: 884 : 151 = 5.85
583 : 99 = 5.68.

---

[1] l. c. S. 261. Man giefst in die mit K_2CO_3 versetzte Cerosulfatlösung soviel H_2O_2, bis ein orangefarbiger Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert und in gesättigter K_2CO_3-Lösung suspendiert, worin er sich allmählich mit dunkelroter Farbe auflöst. Aus dieser Lösung erhält man alsbald Krystalle des Peroxydsalzes. JOB scheint Krystalle, die er nach diesem Verfahren bereitete, nicht analysiert zu haben. Er hielt sie für identisch mit denen seines ersten und zweiten Verfahrens (l. c. S. 246, 253). Indessen zeigt es sich, dafs sie eine etwas andere Zusammensetzung haben, indem die Analyse des Salzes, welches ich in Händen hatte, zu der Formel $Ce_2O(CO_3)_2 . O_3 . 4 K_2CO_3 . 10 H_2O$ führt:

	Ber.	Gef.
Ce_2O_3	27.42	27.37
CO_2	22.07	23.23
aktiver O	4.01	4.04
K_2O	31.61	32.00
H_2O	15.05	—

(0.1407 Subst. = 0.0410 CeO_2, Fällen der schwefelsauren Lösung mit NH_3. — 0.4174 Subst. = 0.0960 CO_2, 0.4 Subst. = 0.0929 CO_2, Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$. — Aktiver O, siehe im Text. 0.2680 Subst. = 0.0857 K_2O, Verglühen der Substanz, Ausziehen mit Wasser und Titrieren des gelösten K_2CO_3.

[2] Bezogen auf die obige Analysenzahl.

Verläuft die Zersetzung nach der Gleichung:

$$2CeO_3 + 4H_2SO_4 = 2Ce(SO_4)_2 + 2H_2O + 2H_2O_2$$
$$= Ce_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O_2 + 2H_2O,$$

so hat man die doppelte Menge gasförmigen Sauerstoff zu erwarten, als aktiven Sauerstoff in Form von H_2O_2. Thatsächlich findet man mehr als die doppelte Menge gasförmigen Sauerstoff, offenbar weil sich während der Reaktion eine gewisse schwankende Menge H_2O_2 spontan zersetzt.

München, Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1902.

Zur Kenntnis des Selens.

Von

Julius Meyer.

I. Über Phosphorselenverbindungen.

Berzelius zeigte bald nach der Entdeckung des Selens, daſs sich dasselbe mit Phosphor in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen läſst. Hahn,[1] welcher die Untersuchungen weiter fortsetzte, betrachtete als chemische Verbindungen die Schmelzprodukte, welche nach folgenden Verhältnissen zusammengesetzt waren:

$$P_4Se \qquad P_2Se_3$$
$$P_2Se \qquad P_2Se_5.$$

Seitdem scheint sich niemand mehr mit den Selenphosphorverbindungen beschäftigt zu haben. Da nun die Schwefelverbindungen, welche den Körpern P_4Se und P_2Se entsprechen, als Auflösungen von Schwefel in Phosphor erkannt worden sind, so schien es mir notwendig, diese beiden Selenverbindungen noch einmal von diesem Gesichtspunkte aus zu untersuchen.

Die selenärmste Verbindung P_4Se läſst sich ebensowenig wie P_2Se aus Selen und rotem Phosphor gewinnen. Man muſs stets von der gelben Modifikation des Phosphors ausgehen und diese in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei gelinder Wärme mit der berechneten Menge Selen zusammenschmelzen. Als ich frisch gefälltes rotes Selen, welches mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet war, anwandte, entwichen stets Phosphorwasserstoff und Selenwasserstoff aus dem Schmelzprodukte. Daher muſste das Selen bei höherer Temperatur getrocknet werden und ging dadurch natürlich in die krystallinische Modifikation über, welche sich etwas schwieriger in

[1] Hahn, *Journ. pr. Chem.* **93**, 430.

geschmolzenem Phosphor zu lösen scheint. Mit geringeren Mengen Selen erhält man Schmelzprodukte, welche bei niedrigerer Temperatur wie gelber Phosphor schmelzen, zum Teil sogar flüssig sind. Eine exakte Schmelzpunktbestimmung war mir jedoch wegen der grofsen Empfindlichkeit der Substanzen gegen Luft und Feuchtigkeit nicht möglich. Immerhin läfst sich aus der folgenden Zusammenstellung erkennen, wie aufserordentlich der Schmelzpunkt des gelben Phosphors durch Selen erniedrigt wird und dafs es sich also um Auflösungen des einen Elementes in dem anderen handelt.

P	Se	Schmelzpunkt (uncorr.)
4.4	0.5	+ 35°
4.4	1.0	+ 27°
4.4	2.0	+ 9°
4.4	3.0	— 7°.

Die letzte Mischung entspricht der Formel P_4Se. Nach Hahn soll dieser Körper eine ölige Beschaffenheit besitzen und bei — 12° erstarren. Seinem Schmelzpunkte nach mufs man ihn also als Auflösung von Se in gelbem P betrachten. War die Nichtexistenz der Verbindung hierdurch schon wahrscheinlich gemacht, so erhielt ich volle Gewifsheit durch die Destillation des Körpers sowohl im Vakuum wie bei unvermindertem Drucke. Entgegen den Angaben Hahn's, nach denen P_4Se unzersetzt destillieren soll, ging nämlich beide Male nur reiner Phosphor über, während eine selenreichere Substanz zurückblieb. Die Destillation wurde in einem Bendixkölbchen unter Durchleiten von CO_2 vorgenommen. Der Phosphor ging bei 16 mm und 220—230°, bezw. bei 760 mm und 290—305° über. Eine Selenbestimmung des Destillates ergab in beiden Fällen nur ganz geringe Mengen dieses Elementes, welche wohl hinübersublimiert waren.

Betrachtet man P_4Se als Auflösung von Selen in Phosphor, so ergeben sich die von Hahn beobachteten Eigenschaften der angeblichen chemischen Verbindung aus den Eigenschaften der beiden Komponenten. Mit heifser Kalilauge erhält man aus P_4Se Phosphorwasserstoff, die Kalisalze der unterphosphorigen und phosphorigen Säure, Selenkalium und selenigsaures Kalium. Behandelt man gelben Phosphor mit heifser Kalilauge, so entweicht bekanntlich Phosphorwasserstoff, während unterphosphorigsaures, bezw. phosphorig- und phosphorsaures Kalium in der Lösung bleibt. Aus Selen entsteht

auf analoge Weise Selenkalium und selenigsaures Kalium. Es ergiebt sich also auch aus dem chemischen Verhalten, dafs P_4Se nicht als Verbindung, sondern als Gemisch von Selen und Phosphor zu betrachten ist.

Bei der Darstellung von P_2Se sagt HAHN, dafs die Komponenten sich bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung vereinigen. Ich habe dies nie beobachten können. Ebensowenig war es mir möglich, ein Reaktionsprodukt zu sublimieren. Bei starkem Erhitzen beschlugen sich die Wände höchstens mit etwas Selen, während Phosphor hinaufdestillierte.

Als die Substanz bei gewöhnlichem Drucke im Kohlensäurestrome destilliert wurde, ging zuerst stets Phosphor über, durch etwas Selen verunreinigt. Bei bedeutend höherer Temperatur zeigten sich dann schwere dunkelrote Dämpfe, die sich leicht zu öligen Tropfen kondensierten und zu einer roten Masse erstarrten. Um die Zusammensetzung dieser Fraktion zu ermitteln, wurde ein beliebiges Stück in starker erwärmter Salpetersäure gelöst. Die Phosphorsäure wurde dann als Magnesiumammoniumphosphat und das Selen als solches durch Reduktion der selenigen Säure mittels SO_2 bestimmt. Die Analyse des rohen Produktes ergab folgende Werte:

0.4898 g Se $= 63.98\,\%$ Se,
0.9873 g $Mg_2P_2O_7 = 36.02\,\%$ P.

Die Verbindung dürfte also als eine neue Phosphorselenverbindung P_4Se_3 zu betrachten sein, welche 34.35 P und 65.65 % Se verlangt, und ist das Analogon zu P_4S_3. Dieselbe Substanz scheint auch zurückzubleiben, wenn man die Phosphorselenlösungen kurze Zeit auf höhere Temperatur erhitzt und dann mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Bei der Analyse des Rückstandes zeigten sich allerdings etwas gröfsere Abweichungen von der Formel P_4Se_3; diese sind jedoch durch das Extraktionsverfahren bedingt. Erwärmt man also gelben Phosphor mit etwas Selen nur vorsichtig, so findet Lösung statt, bei starkem Erhitzen bildet sich aber die Verbindung P_4Se_3.

Mit Metallseleniden soll sich P_2Se zu farblosen Salzen verbinden. HAHN hat jedoch stets mit Polyseleniden gearbeitet. Denn er giebt an, dafs z. B. das verwendete Selenkalium eine dunkelrote Farbe hatte, während doch K_2Se rein weifs aussieht. Es ist daher wohl möglich, dafs sich beim Zusammenbringen von P_2Se mit Sele-

niden immer selenphosphorigsaure Salze gebildet haben, welche ja nach den Untersuchungen von MUTHMANN und CLEVER[1] farblos sind. Die Eigenschaften der angeblichen Verbindung sind aber auch hier diejenigen eines Gemisches von Phosphor und Selen. Das Verhalten gegen Kalilauge stimmt ebenfalls hiermit überein.

Eine Molekulargewichtsbestimmung von P_4Se und P_2Se durch Siedepunktserhöhung von Schwefelkohlenstoff war nicht auszuführen, denn die beiden Substanzen sind gegen Luft und Feuchtigkeit noch empfindlicher wie die entsprechenden Schwefelverbindungen.[2] Sie riechen unangenehm nach Phosphorverbindungen und Selenwasserstoff und überziehen sich schnell mit Zersetzungsprodukten, wenn sie sich nicht freiwillig entzünden, was einige Male eintrat.

Ich habe oben schon darauf hingedeutet, dafs sich bei starkem Erhitzen eines Überschusses von gelbem Phosphor mit Selen eine Verbindung bildet, welche der Formel P_4Se_3 entspricht. Der Körper bildet sich leicht beim Zusammenschmelzen der Komponenten in den entsprechenden Verhältnissen, und hierbei kann man ebensogut vom roten wie vom gelben Phosphor ausgehen. Die entstandene neue Phosphorverbindung kann leicht durch Destillation gereinigt werden. Zwischen 360—400° beginnt die Masse zu sieden, es treten schwere rote Dämpfe auf, welche sich zu öligen Tropfen kondensieren und darauf zu einer roten opaken Masse erstarren. Eine Analyse des ersten Destillationsproduktes, welches eine rote Farbe besafs, aber mit einem gelben Hauche überzogen war, ergab nach der oben beschriebenen Methode folgende Daten:

Auf 0.2876 g Se kommen 0.5837 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1630 g P.

	Ber.	Gef.
P	34.35 °/₀	36.17 °/₀
Se	65.65 °/₀	63.83 °/₀.

Nach einmaliger Rektifikation kamen auf 0.3276 g Se 0.6395 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1786 P, d. h. 35.28 °/₀ P und 64.72 °/₀ Se.

In Anbetracht der nicht ganz einwandfreien Selenbestimmung und der Empfindlichkeit der zu untersuchenden Substanz dürften diese Daten wohl als genügend zu betrachten sein.

An der Luft und vielleicht auch unter dem Einflufs des Lichtes überzieht sich P_4Se_3 rasch mit einem gelben Hauche, welcher wahr-

[1] MUTHMANN und CLEVER, *Z. anorg. Chem.* **13**, 171.

[2] A. HELFF, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 196.

scheinlich aus ganz fein verteiltem Selen besteht. Die Verbindung riecht in ganz widerwärtiger Weise nach Phosphorwasserstoff, gemischt mit Selenwasserstoff. Denn ebenso wie die übrigen Phosphorselenverbindungen ist auch P_4Se_3 gegen Feuchtigkeit aufserordentlich empfindlich. Behandelt man die Substanz mit konzentrierter Kalilauge, so entweicht unter Schäumen reichlich Phosphorwasserstoff, während eine dunkelrote Lösung von Kaliumpolyselenid und von unterphosphorigsaurem Kalium zurückbleibt. Läfst man diese Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich allmählich amorphes Selen ab. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich P_4Se_3 sehr leicht und verbrennt unter Ausstofsen eines weifsen Rauches, welcher aus Phosphorpentoxyd und etwas Selendioxyd besteht. In der Umgebung schlägt sich zugleich etwas unverbranntes Selen nieder. In Schwefelkohlenstoff löst sich P_4Se_3 nur wenig auf, kann jedoch unter Druck daraus umkrystallisiert werden. Die Krystalle haben eine orangerote Farbe. Die Lösung in CS_2 wird an der Luft gelb und scheidet Selen aus. Obwohl die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff etwas gröfser zu sein scheint, wollte mir ein befriedigendes Umkrystallisieren auch aus diesem Lösungsmittel nicht gelingen.

Da sich P_4S_3 und P_4Se_3 ziemlich ähnlich verhalten, so war vorauszusehen, dafs auch die Selenschwefelverbindungen P_4S_2Se und P_4SSe_2 in ihrem Verhalten hiermit übereinstimmen. Man erhält diese beiden Körper leicht durch Zusammenschmelzen von rotem Phosphor mit Selen und Schwefel in den entsprechenden Verhältnissen. Ihrer Zusammensetzung gemäfs riechen sie etwas nach Schwefelwasserstoff, sind aber sonst kaum von der Selenverbindung zu unterscheiden. Die Schmelzpunkte der drei Phosphide konnten nur angenähert bestimmt werden, weil Sublimationsprodukte das genaue Bestimmen der Verflüssigungstemperatur unmöglich machten. Immerhin zeigt folgende Zusammenstellung, dafs die Schmelztemperatur mit dem Selengehalte steigt.

	P_4S_3 [1]	P_4S_2Se	P_4SSe_2	P_4Se_3
Schmp.	150—160°	190—200°	225—230°	300°.

Werden Phosphor und Selen im Verhältnis 2:3 zusammengeschmolzen, so erhält man eine schwarze Masse, die von Hahn[2] als P_2Se_3 beschrieben und untersucht ist. Durch Destillation kann

[1] A. Helff, l. c.

[2] Hahn, *Journ. pr. Chem.* **93**, 437.

man P_2Se_3 in zwei Fraktionen zerlegten. Die Sachlage ist also eine ähnliche wie bei P_2S_3.[1] Beim Erwärmen treten, abgesehen von etwas hinaufsublimierendem Selen, dicke rote Dämpfe auf, welche sich zu der uns schon bekannten Verbindung P_4Se_3 verdichten. Eine Analyse ergab folgende Werte: Auf 0.3428 g Se kommen 0.6159 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1720 g P.

	Ber.	Gef.
P	34.35	33.41
Se	65.65	66.59.

Im Destillierkolben war eine leicht bewegliche, tiefschwarze Flüssigkeit zurückgeblieben, welche bald zu einer obsidianartigen Masse erstarrte. Erst bei Rotglut begann sie überzudestillieren. Die Analysen dieser Substanz nähern sich der Formel P_2Se_5. Jedoch war es mir nicht möglich, durch Rektifikation ein Produkt zu gewinnen, welches einen absolut sicheren Schlufs auf das Pentaselenid zuläfst. Die Eigenschaften der Substanz sind fast dieselben, wie diejenigen der übrigen Phosphorselenverbindungen.

Wenn nun das Phosphortriselenid auch durch Destillation in zwei verschiedene Körper zerlegt werden kann, so darf man doch noch nicht den Schlufs ziehen, dafs es überhaupt nicht besteht. Für die Existenz der Verbindung spricht das Verhalten gegen Kalilauge, wobei nach Muthmann und Clever[2] Selenophosphite entstehen. Ebenso hat Hahn mit Metallseleniden Salze dargestellt, welche sich vom dreiwertigen Phosphor ableiten. Es ist hiernach nicht ausgeschlossen, dafs das Triselenid sich bei der Destillation unter dem Einflusse der hohen Temperatur zerlegt hat.

Dieselben Verhältnisse liegen übrigens auch beim Phosphortrisulfid vor, und aus den angeführten Gründen scheinen mir die Beweise für die Nichtexistenz des Phosphortrisulfids nicht stichhaltig zu sein.

Das Phosphortriselenid hat mit dem Trisulfid grofse Ähnlichkeit im chemischen Verhalten. Gegen Wasser ist es aber bedeutend empfindlicher. Bei der Destillation eines Gemisches von gut getrocknetem bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortriselenid entwich daher zuerst eine bedeutende Menge Selenwasserstoff, und zum Schlufs gingen einige Tropfen eines Öles von scheufslichem

---

[1] J. Mai, *Ann.* **265**, 192.

[2] Muthmann und Clever, *Z. anorg. Chem.* **13**, 191.

Geruche über. Es hatte sich aber höchst wahrscheinlich etwas Selenophen gebildet, ein Vorgang, welcher der Bildung von Thiophen ganz analog ist.

Das Phosphorpentaselenid P_2Se_5 ist zuerst von BERZELIUS[1] dargestellt und seitdem häufig untersucht worden. Es destilliert bei Rotglut und bildet dann eine glänzend schwarze Masse, die in Splittern rötlich durchscheint. Aus heifsem Tetrachlorkohlenstoff kann es unter Druck umkrystallisiert werden.

Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende:

1. P_4Se und P_2Se sind keine chemischen Verbindungen, sondern Auflösungen von Selen in gelbem Phosphor.
2. Als chemische Verbindungen sind P_4Se_3 und P_2Se_5 zu betrachten.
3. Obwohl P_2Se_3 durch Destillation in zwei Körper zerlegt werden kann, darf man die Existenz dieser Verbindung nicht für ausgeschlossen halten.

[1] Briefwechsel BERZ.-WÖHLER II, 426.

Göttingen, Chemisches Institut der Universität, Januar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1902.

Die Absorption.

7. Abhandlung:

Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich früher angezeigt, dafs kolloïdale Stoffe, die im Gelzustande verkehren, speziell der Hydrogel von Kieselsäure, aus einer Art Gewebe bestehen, welches eine grofse Menge Wasser eingeschlossen und absorbiert hält.[1] BÜTSCHLI und nach ihm HARDY haben durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt, dafs dieses Gewebe, je nachdem seiner Entstehungsweise (Gerinnung), entweder ein offenes Netzwerk oder einen geschlossenen polygonalen Zellenbau (Wabenbau) bildet. BÜTSCHLI hat bei dem Hydrogel der Kieselsäure mikroskopisch beobachtet, dafs der Diameter der Zellen oder Waben (in Gels von seiner und von meiner Bereitung) 1.4—1.5 Mikron beträgt. Die Dicke der Wände berechnet er auf ± 0.3 Mikron, er betrachtet die jedoch noch kleiner, unter 0.2 Mikron, zu sein. Die in den Waben oder Netzwerk absorbierte und eingeschlossene Flüssigkeit kann Wasser, Alkohol, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. sein und diese Flüssigkeiten können einander verdrängen.

Ich habe angezeigt, dafs diese Flüssigkeit, auch wenn sie Wasser ist, nicht mit der kolloïdalen Substanz chemisch verbunden ist. Wenn der Hydrogel von SiO_2 bei der gewöhnlichen Temperatur allmählich entwässert wird, durch Ausstellung an Schwefelsäure von zunehmender Konzentration (und also von abnehmender

---

[1] *Z. anorg. Chem.* Drei Abhandlungen in I, 1896, 18, 233—256; II, 1898, 18, 14—36; III, 1898, 18, 89—146.

Wasserdampfspannung) jedesmal so lange, bis der Gel mit der Schwefelsäure sich in Gleichgewicht gestellt hat, so verliert das Gewebe Wasser, je nachdem die Dampfspannung abnimmt. Dabei zieht es sich zusammen, so daſs es nicht porös wird, und wird noch heller und durchsichtiger. Jedoch an einem gewissen Punkte der Entwässerung (und also bei einem gewissen Wassergehalt und der dazu gehörigen Wasserdampfspannung) zeigt sich eine besondere Erscheinung. Die Zusammenziehung hört auf, und der Gel wird makroskopisch und mikroskopisch trübe. Diesen Punkt habe ich Umschlagspunkt genannt. Bei fortgesetzter Entwässerung müssen also leere Räume entstehen; die Gewebezellen werden allmählich leerer und füllen sich mit Luft. Eben in diesem Stadium der Entwässerung, als die Zellen teils mit Wasser, teils mit Luft gefüllt sind, hat Bütschli den Wabenbau (bei sehr starker Vergröſserung) vorübergehend beobachtet. Sind die Zellen mit Wasser gefüllt, oder ist die Wasserschicht durch fortgesetzte Entwässerung zu dünn geworden, dann wird der Gel makroskopisch und mikroskopisch wieder hell und durchsichtig. Die absorbierte Luft ist nach meinen Bestimmungen stark verdichtet und steht unter einem Druck von einigen Atmosphären. Wenn der Gel bei $\pm 15^0$ entwässert ist, bis seine Dampfspannung auf Null gesunken ist (über konzentrierte Schwefelsäure), dann bleibt nur eine geringere Menge Wasser über (0.3—0.1 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2). Durch Ausstellen an Wasserdampf von zunehmender Spannung (bei 15^0) bis zum gesättigten Wasserdampf werden die leeren Hohlräume allmählich wieder mit Wasser gefüllt, und tritt die absorbierte Luft aus. Das Volum bleibt fast ungeändert, und schlieſslich ist soviel Wasser absorbiert, als im Umschlagspunkte anwesend war, vermehrt mit derselben kleinen Menge Wasser, welche der Gel noch absorbiert, wenn er im Umschlagspunkte wieder an gesättigtem Wasserdampf ausgestellt wird. Wird der wieder gewässerte Gel aufs neue entwässert, dann tritt der Umschlagspunkt wieder bei derselben Dampfspannung und demselben Wassergehalt auf.[1] Die weitere Entwässerung und Wiederwässerung und Wiederentwässerung haben denselben Verlauf und lassen sich nach Belieben wiederholen.

Konstruiert man eine Isothermekurve (p, c),[2] dann ist der Lauf

[1] Über den Lauf dieser Kurven von Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung und die dabei auftretende Hysteresis siehe 1. Abhandlg. S. 259—269.

[2] p = Wasserdampfdruck, c = Wassergehalt des Gels.

derselben und die Lage des Umschlagspunktes abhängig von dem Bau des Gels und der Beschaffenheit der Zellenwände, welche differieren, je nachdem der Gel in Lösungen verschiedener Konzentration entstanden ist, oder durch die gröfsere oder kleinere Geschwindigkeit der Entwässerung, durch die Zeit und durch die Temperatur Modifikationen erfahren hat. Je konzentrierter die Lösung, je langsamer die Entwässerung, je älter bevor der Entwässerung,[1] um so eher fällt der Umschlagspunkt ein und werden die Hohlräume gröfser; im selben Mafse wird dagegen das Absorptionsvermögen des Gels schwächer.

Das Absorptionsvermögen für Dämpfe (Wasser, Alkohol u. s. w., Luft) wird am stärksten verringert durch Erhitzung und durch kürzere oder längere Glühhitze allmählich aufgehoben.[2] Wenn der erhitzte und dadurch ganz entwässerte Gel in Wasser getaucht wird, zeigt sich die Entwickelung von Luftblasen um so schwächer, je nachdem die Glühhitze länger gedauert, oder höher gewesen ist, und die Hohlräume gröfser waren.

Jedoch die Frage war noch nicht endgültig gelöst, ob dabei die Hohlräume durch die Zusammenziehung des Gewebes verschwinden und das Gewebe selbst kein Wasser mehr absorbiert, oder: ob sie nicht verschwinden und das Gewebe nicht allein kein Wasser mehr in den Zellenwänden absorbiert, sondern auch undurchdringlich für Flüssigkeiten geworden ist. Im letzten Falle müssen die Hohlräume bestehen bleiben und das Volum des Gels sich doch nicht ändern; bei Aussetzung an Dämpfen oder bei Untersuchung in eine Flüssigkeit mufs keine Absorption stattfinden. Die folgende Untersuchung betrifft die Lösung dieser Frage.

Bütschli, als er vor kurzem den geglühten Hydrogel von SiO_2 mikroskopisch untersuchte, hatte die Güte, auch meine Präparate, die ich ihm zugeschickt hatte, zu betrachten.[3] Er hat beobachtet,

[1] Unter dem Alter des Gels verstehe ich die Zeit, während welcher er nach seiner Bereitung, ohne Wasser zu verlieren, aufbewahrt ist, bevor er in Untersuchung (Entwässerung u. s. w.) genommen ist.

[2] 3. Abhandlung, S. 122—124. Siehe die Kurven der Wiederwässerung und Wiederentwässerung nach verschiedenen Erhitzungszeiten, 1. Abhandlung, S. 289 und Fig. 9 S. 344, Fig. 14 S. 349, Fig. 15 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, S. 350—353.

[3] Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerte (1900). Verhandlg. des Heidelberger Naturhist.-Vereins, N. F., S. 341.

dafs die äufsere Schicht von dünnen Splittern weifs und undurchdringlich für Wasser wird, indem das Innere noch Wasser einsog unter Austritt von Luft. Durch anhaltendes Glühen ging diese Umsetzung weiter. Die Mikrostruktur des Gewebes wurde grober und deutlicher; es entwickelten sich sphärolitische Gebilde und Strukturen (wabige polygonal zusammengesetzte Sphärolithe), die dem Gel ursprünglich fehlen, und mit den in den Opalen beobachteten Strukturen übereinstimmen. Eine Änderung im Volum hat Bütschli nicht beobachtet.

Er leitet daraus ab, dafs bei der Erhitzung ein tiefer eingehender Umsetzungsprozefs stattfindet, so dafs geschiedene Hohlräume sich mit einander vereinigen, und die Wände sich zu gleicher Zeit erheblich verdicken, und endlich eine regelmäfsige konzentrische oder strahlige Gruppierung dieser Hohlräumchen um gewisse Mittelpunkte eintreten. Nimmt man in den Wänden noch kleinere Poren an, welche die Ursache sind, dafs Flüssigkeiten die Wände imbibieren und durchdringen, und zu klein sind, um bei der stärksten Vergröfserung sichtbar zu werden, dann müssen diese sich schliefsen, wodurch das Gewebe undurchdringlich wird. Nimmt man diese Poren nicht an, dann bleibt die Annahme übrig, dafs die Gelsubstanz durch die Hitze das Vermögen verloren hat sich mit Wasser zu imbibieren, d. h. eine feste Lösung mit Wasser zu bilden. Die Hohlräume können dann kein Wasser einsaugen, weil die Wände undurchlassend geworden sind. So weit Bütschli.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Gels, und die Messung mikroskopischer Parzellen, nachdem sie kürzer oder länger geglüht waren, mufste ausweisen, ob die Hohlräume, wie Bütschli meint, bestehen bleiben. Dazu wurden ein Gel (Nr. 107), frisch entwässert, und ein Gel, 5 Jahre alt (Nr. 106), untersucht.[1] Es hatte sich ergeben, dafs die Stärke und die Dauer der Glühhitze, welche nötig sind, um das Absorptionsvermögen aufzuheben, sehr verschieden sind. Der am wenigsten modifizierte Gel (siehe oben S. 267) mit dem niedrigsten Umschlagspunkt, und dem kleinsten Volum der Hohlräume, z. B. Nr. 107; bei 15°:

---

[1] Diese Zahlen, Nr. 106 u. 107 sind die Folgenummer meiner früheren Untersuchungen, siehe die Tabelle I, S. 134 in der Abhandlung.

Dampf-druck	Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2	Volum der Hohlräume[1]		
beim Umschlagspunkt		beim Dampfdruck Null	beim Druck des gesättigten Wasserdampfes	Dichte der in den Hohlräumen absorbierten Luft
4.9 mm	1.55 H_2O	41 %	52 %	4.2 Atmosph.

Dieser Gel verliert das Absorptionsvermögen am schnellsten. Dagegen der meist durch Alter u. s. w. modifizierte Gel, z. B. Nr. 106, bei 15°:

8.9 mm	2.3 H_2O	55 %	65 %	1.9 Atmosph.

obgleich er ein schwächeres Absorptionsvermögen besitzt, braucht eine längere und stärkere Erhitzung, bevor er aufhört Wasser zu absorbieren.

Jedoch wurden früher Unregelmäſsigkeiten beobachtet. Bisweilen wurde der ganze Verlust bei demselben Gel durch Rotglühhitze schneller, bisweilen langsamer, bisweilen nicht erreicht, und muſste eine kürzere oder längere Erhitzung im Ofen von Hempel angewandt werden, um das Absorptionsvermögen ganz aufzuheben. Es spielte also noch ein unkekannter Faktor mit.[2]

Zuerst wurde eine dünne Parzelle von Nr. 106 (also mit dem gröſsten Hohlräumevolum und dem kleinsten Absorptionsvermögen) unter dem Mikroskop gemessen, jedesmal nach einer Erhitzung. Es hatte ein Gewicht von 0.4 mg (wasserfrei), eine Länge von ungefähr $1^1/_4$ mm und eine Breite von $\pm$ 0.7^5 mm, wenn es auf eine der beiden breitesten Flächen gelegt wurde. Drei Linien (1, 2, 3) auf

---

[1] Das Volum der Hohlräume beim Druck Null ist abgeleitet aus der Menge Wasser, die der Gel verliert zwischen dem Druck des Umschlagspunktes und dem Druck Null (bei 15°), in Anbetracht, daſs das Volum des Gels bei dieser Entwässerung sich nicht merkbar ändert. Das Volum beim Druck des gesättigten Wasserdampfes (12.7 mm bei 15°) ist abgeleitet aus der Menge Wasser die der Gel bei der Wiederwässerung in gesättigtem Wasserdampf absorbiert. Diese Volume, die auch in den späteren Tabellen II, III, IV erwähnt werden, sind keine ganz genaue Zahlen für den ungeglühten Gel, weil die kleinen Zusammenziehungen und Ausdehnungen, die bei Verlust oder Aufnahme von Wasser stattfinden, noch unbekannt, und also vernachlässigt sind (siehe darüber Seite 278). Bei den geglühten Gels werden diese kleinen Volumveränderungen gewiſs noch viel kleiner oder verschwindend klein.

[2] Darauf ist schon hingewiesen in der 3. Abhandlg., S. 124, Z. 3 v. o.

der einen Fläche,[1] 2 Linien auf der anderen Fläche (4, 5), welche deutlich an aus- oder einspringenden kleinen Ecken erkennbar und jedesmal zurückzufinden waren, wurden gemessen.[2] Es wurde erhalten:

Tabelle I.

	Länge in Hundertstel mm				
	1	2	3	4	5
Ursprünglich	125	85	75	145	96
Nach 5 Minuten B.L.[3]	102	74	64		
Nach 3 Stunden B.L.	95	68	59	111	70
Nach 1 Stunde H.O.[4]	95	66	58		
Nach 4 Stunden H.O.	95	66	58	111	70
Das Verhältnis zwischen der Länge vor und nach dem Glühen betrug: 1:	1 : 0.76	1 : 0.77	1 : 0.77	1 : 0.76	1 : 0.73

Bei dieser Parzelle wurde also die gröfste Verkürzung ($\pm$ $^1/_4$) schon nach 5 Minuten Rotglut erhalten, und war das Glühen bei einer höheren Temperatur nicht nötig. Sie verlor die Durchsichtigkeit noch nicht nach 5 Minuten Rotglut, wohl aber nach längerem Glühen. Sie hatte ihre Form bewahrt, keine Fragmente waren abgespalten; nur waren die Rändsr etwas gerändelt geworden.

Die Dicke der Parzelle konnte nicht bestimmt werden. Da die Einschrumpfung jedoch in der Länge und der Breiterichtung die gleiche war, so kann man den Faktor 0.76 $^0/_0$ auch für die dritte Abmessung annehmen. Das Volum der Parzelle, im Verhältnis zu dem ursprünglichen Volum, ist also geworden:

$$(0.76)^3 : 1 = 0.439 : 1.$$

Das spezifische Gewicht verhält sich also zu dem ursprünglichen, wie $\frac{1}{0{,}439} : 1 = 2.28 : 1.$

[1] Zwei Linien in der Breite hatten eine Richtung rechtwinkelig auf einer Linie in der Länge.

[2] Die eine Linie in der Länge war rechtwinkelig auf der anderen in der Breite.

[3] B.L. = Erhitzung mit einer gewöhnlichen BUNSEN'schen Lampe (Rotglut).

[4] H.O. = Erhitzung in einem Ofen von HEMPEL, starke Rotglut.

Es ist ungefähr $2^1/_4$ mal gröfser geworden. Nun war früher das spezifische Gewicht annähernd bestimmt auf 0.91.[1] Da $0.91 \times 2.28 = 2.07$ ist, so nähert sich dieser Wert dem spezifischen Gewicht der wasserfreien Kieselsäure (2.2). Man beachte, dafs das Verhältnis nur $1:0.74^5\,^0/_0$ betragen müfste, um die Zahl 2.2 für das spezifische Gewicht zu erhalten. Die Einschrumpfung durch Rotglühhitze war also grofs genug, um das Verschwinden der Hohlräume ganz, oder fast ganz, anzunehmen.

Ein gröfseres Stück des Gels Nr. 106 (nach der Entwässerung bei 15° von der Zusamensetzung $SiO_2.0.14H_2O$, im Gewicht 332 mgr), welches ungefähr eine parallelopedische Form besafs, wurde auf Papier gelegt und darauf der Umkreis gezeichnet, den es, auf zwei seiner Flächen gelegt, bedeckte.

Nach jeder Glühung wurde das Stück wieder mit der Zeichnung verglichen. Es ergab sich, dafs bei diesem Stücke die Einschrumpfung nach $2^1/_2$ Stunden Dunkelrotglühhitze, und auch nach $1^1/_2$ Stunden Rotglühhitze noch gering war, sondern nach 3 Stunden im Hempelofen sehr deutlich und gleichmäfsig nach allen Seiten hervortrat. Ein zweites kleineres Stück ergab die Einschrumpfung schon nach 4 Stunden Rotglühhitze, noch mehr aber nach 3 Stunden Hempelofen. Damit war die Einschrumpfung des Volums der Hohlräume bestätigt, in Übereinstimmung mit der Verringerung des Absorptionsvermögens, und mit der Zunahme des spezifischen Gewichtes wie später bestimmt wurde. (Siehe unten C, E und D auf Tabelle III).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah im Piknometer, jedesmal nach einer Glühung, nachdem erst bestimmt wurde, wieviel Wasser der geglühte Gel absorbierte, entweder durch Eintauchen in Wasser und nachheriges Abtrocknen mit Filtrierpapier, oder durch Ausstellen an gesättigtem Wasserdampf bei $\pm$ 15°. Die Erfahrung hatte mich früher gelehrt, und wurde auch jetzt bestätigt, dafs nach beiden Methoden dieselbe Menge Wasser absorbiert wurde. Die erste Methode wurde bei den Stücken angewandt; die zweite in den Fällen, wo der Gel aus kleinen Körnern

---

[1] Diese Zahl wurde abgeleitet sowohl aus der Messung einiger Stücke und deren Gewichte wie aus dem berechneten Volum der Hohlräume derselben Stücke bei dem Druck Null, und deren Gewichte. Das Volum der Hohlräume wurde berechnet aus dem Wassergehalt im Umschlagspunkte. Die Zahl kann nur angenähert sein, weil die Messung und das berechnete Volum nur angenäherte Werte ergaben. (Siehe 3. Abhandlg., Tab. XIII, S. 143.)

oder aus feinem Pulver bestand. Die Stücke liefsen sich sehr gut abtrocknen, sie verloren nur sehr langsam an Gewicht, so dafs die Wägung eine genaue war.

Aus dem Volum des absorbierten Wassers wurde das Volum der Hohlräume abgeleitet, so weit diese für Wasser zugänglich waren.[1] Sie brauchen ja nicht verschwunden zu sein, wenn auch die absorbierte Menge Wasser geringer geworden ist, sondern sie können durch die eingetretene Undurchdringlichkeit der Wabenwände für Wasser abgeschlossen sein. Das spezifische Gewicht kann es ausweisen. Sind die Hohlräume durch Zusammenziehung des Gewebes verschwunden, so wird das spezifische Gewicht 2.2 betragen; bleiben sie teilweise bestehen und werden dabei undurchdringlich für Wasser, so wird das im Piknometer bestimmte spez. Gew. niedriger sein, und zwar um so niedriger, je weniger solche Höhlen eingeschrumpft sind, und je mehr davon überbleiben. Die Hohlräume dagegen, welche sich noch mit Wasser füllen, beeinflussen das im Piknometer bestimmte spez. Gew. der Gelsubstanz nicht.[1]

Für die Bestimmung des spez. Gew. nahm ich von Nr. 107 Körnchen von ungefähr 0.25 mg im Durchschnitt. Die Glühungen wurden hinter einander mit derselben Menge ausgeführt.

(S. Tabelle II, S. 273.)

Die Vergleichung der Zahlen des spezifischen Gewichtes in der horizontalen Spalte 4, mit denen in 5 lehrt, dafs, bei diesem frisch entwässerten und einen niedrigen Umschlagspunkt besitzenden Gel, durch die Glühhitze nur allmählich, und namentlich bei der Hitze des **H.O.**, eine kleine Menge der Hohlräume für den Zutritt von Wasser abgeschlossen wird. Denn das spez. Gew. im Piknometer sinkt von 2.2 auf 2.0^4, indem zugleicher Zeit das spez. Gew. des Gels mit seinen leeren Hohlräumen steigt von 1.2 auf 2.0^4. Die Kontraktion der Hohlräume findet schon bei kurzer Glühung statt, bis auf die Hälfte ihres Volums; bei längerem Glühen auf ein Drittel; im **H.O.** wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben

Es ist wahrscheinlich, dafs das Imbibitionsvermögen der waben-

---

[1] In den folgenden Tabellen ist also das spez. Gew. des Gels mit seinen leeren Räumen (die Zahlen in der horizontalen Spalte 5) unter der Annahme berechnet, dafs ihr Volum dem Volum des nach jeder Glühung absorbierten Wassers entspricht.

Die Zusammenziehung oder Ausdehnungen des Gewebes, die dabei möglicherweise stattfinden können, sind jedenfalls verschwindend klein.

Tabelle II.

Frischer Gel Nr. 107. Umschlagspunkt bei 4.9 mm und 1.55 H_2O. Mit Wasser gesättigt bei der Wiederwässerung SiO_2 1.75 H_2O.

		Vor dem Glühen	Nach einzelnen Minuten B.L.	Danach 12 Minuten B.L.	Danach 3 Stunden B.L.	Danach 3 Stunden H.O.
1	Gewicht d. Gels wasserfrei [1]	0.912 g	0.909 g	0.900^7 g	0.897 g	0.894 g
2	Zusammensetzung mit Wasser gesättigt [2]	SiO_2.1.75	SiO_2.0.56 H_2O	SiO_2.0.46 H_2O	SiO_2.0.33 H_2O	SiO_2 0.00^7 H_2O
3	Volum der Hohlräume, die Wasser absorbieren [3]	52 %	24.4 %	22.8 %	17.7 %	0.0^2 %
4	Spez. Gew. im Piknometer bestimmt	2.3	2.1^5	2.1^6	2.1^2	2.0^4
5	Spez. Gew. berechnet [4]	1.2	1.6^0	1.6^6	1.7^4	2.0^3

förmigen Zellenwände schon bei der ersten Glühung gröſstenteils aufgehoben wird, und das Wasser, welches danach absorbiert wird (0.55—0.46—0.33 H_2O auf 1 Mol. SiO_2), nur die Hohlräume ausfüllt.

(S. Tabelle III, S. 274.)

Aus diesen Bestimmungen erhellt, daſs der alte Gel (Nr. 106), welcher gröſsere Hohlräume hat als der frische Gel (Nr. 107), auch eine längere Glühhitze braucht; er kann jedoch auch durch Rotglühhitze so weit gebracht werden wie Nr. 107, falls keine Stücke, sondern feines Pulver geglüht wird. Die Tabelle IV, S. 275, macht das übersichtlich.

[1] Nach der Entwässerung bei 15°, und nach Abzug der kleinen Menge Wasser, die der Gel dann noch enthält.

[2] Bei der Wiederwässerung des bei 15° entwässerten Gels.

[3] Im Verhältnis zum ganzen Volum.

[4] Das spez. Gew. des Gels mit den leeren Hohlräumen.

Tabelle III.

5 Jahre alter Gel Nr. 106. Umschlagspunkt bei 8.9 mm und 2.3 H_2O.
Mit Wasser gesättigt 2.7 H_2O.

		A. Gröſsere und kleinere Stücke	B. Feines Pulver.		
		Vor dem Glühen	Nach einigen Minuten B.L.	Danach 4½ Stunde B.L.	Danach 4 Stunden H.O.
1	Gewicht des Gels, wasserfrei	1.070 g	0.310 g	0.302 g	0.295 g
2	Zusammensetzung, mit Wasser gesättigt	$SiO_2.2.7\,H_2O$	$SiO_2.1.94\,H_2O$	$SiO_2.0.3\,H_2O$	SiO_2
3	Volum d. Hohlräume, die Wasser absorbieren	65 %	56 %	16 %	0 %
4	Spez. Gewicht im Piknometer	2.3	2.1^{9}	2.1^{0}	2.1^{8}
5	Spez. Gewicht berechnet	0.8	0.9^{6}	1.7^{2}	2.1^{8}

		C. Zwei Stücke.			
		Nach 4 Stunden B.L.	Danach 4 Stunden B.L.	Danach 1 Stunde H.O.	Danach 3 Stunden H.O.
1	Gewicht des Gels, wasserfrei	0.596 g	0.582 g	0.578^{7} g	0.573^{7} g
2	Zusammensetzung, mit Wasser gesättigt	$SiO_2.1.4^{2}\,H_2O$	$SiO_2.1.3^{4}\,H_2O$	$SiO_2.1.1^{5}\,H_2O$	$SiO_2.0.5^{3}\,H_2O$
3	Volum der Hohlräume, die Wasser absorbieren	48^{8} %	47 %	43^{2} %	25^{5} %
4	Spez. Gewicht im Piknometer	2.2^{0}	2.1^{95}	2.2^{0}	2.1^{5}
5	Spez. Gewicht berechnet	1.1^{2}	1.1^{6}	1.2^{4}	1.6^{5}

	D. Ein Stück		E. Ein Stück		F. Viele kleinere Stücke
	Nach 3 Stunden B.L.	Danach 3 Stdn. H.O.	Nach 4 Std. B.L. und 3 Stdn. H.O.	Danach 3 Stdn. H.O.	Nach 7 Stunden H.O.
1 Gewichts des Gels, wasserfrei	0.271 g		0.332 g		1.118^3 g
2 Zusammensetzung, mit Wasser gesättigt	$SiO_2.0.58\,HO_2$	SiO_2	$SiO_2.0.2^2\,H_2O$	SiO_2	$SiO_2.0.15\,H_2O$
3 Volum der Hohlräume, d. Wasser absorbieren	27 %	0 %	12^7 %	0 %	9 %
4 Spez. Gewicht im Piknometer		2.2^2	Dieses Stück ist gemessen (Seite 271)		2.1^6
5 Spez. Gewicht berechnet		2.2^2			1.9^7

Tabelle IV.

	Vol. der Hohlräume, die noch Wasser absorbieren		Berechnetes spez. Gewicht	
	Nr. 107 Körnchen	Nr. 106 feines Pulver	Nr. 107	Nr. 106
Nach einigen Minuten B.L.	26—23 %	56 %	1.6^6	0.9^6
Nach 3 Stunden B.L. . .	17^7 %		1.7^4	
Nach $4^1/_2$ Stunden B.L. .		16^6 %		1.7^2
Nach 3 Stunden H.O. . .	0 %		2.0^4	
Nach 4 Stunden H.O. . .		0 %		2.1^8

In den Stücken dagegen bestehen oder entstehen gewifs oft bei dem Glühen etwas weitere Räume oder Spalten, die erst durch die Hitze des **H.O.** verschwinden, oder die nach vielen Stunden nicht verschwinden, sodafs Räume überbleiben, die noch Wasser ab-

sorbieren. Auch kann es vorkommen, dafs diese Spalten wegfallen, weil das Stück entlang dieser Spalten in kleinere Stückchen zerfällt.

Das letzte ist bei Nr. 106 beobachtet nach 6 Stunden **H.O.** (Stück E auf Tabelle III). Die folgende Tabelle macht das Betragen der Stücke ersichtlich:

Tabelle V.

		Volum der Hohlräume, die noch Wasser absorbieren	Spez. Gewicht	
			Berechnet	Im Piknometer
Die zwei Stücke C. Tabelle III.	Nach 4 Stunden B.L.	48^{8} %	1.1^{2}	2.2
	Danach 4 Stdn. B.L.	47 %	1.1^{6}	2.2
	Danach 1 Stde. H.O.	43 %	1.2^{4}	2.2
	Danach 4 Stdn. H.O.	25 %	1.6^{3}	2.1^{5}
Ein Stück E. Tabelle III.	Nach 3 Stunden H.O.	12^{7} %		
	Danach 3 Stdn. H.O.	0 %		
Viele kleinere Stücke F. Tabelle III.	Nach 7 Stunden H.O.	9 %	1.9^{7}	2.1^{6}

Ein anderes Stück (D Tabelle III) ergab schon:

Nach 3 Stunden . H.O.	0 %	2.2	2.2

Bei dem Gel Nr. 106 zeigt sich die Abschliefsung von Hohlräumen zweifelhaft oder nur in geringem Mafse, wie die Zahlen in der letzten Spalte von Tabelle V ergeben.

Obgleich die alten und modifizierten Gels (mit höherem Umschlagspunkte) ein schwächeres Absorptionsvermögen besitzen, und ihre wabenförmige Zellenwände also das Imbibitionsvermögen leichter verlieren als der frische Gel mit niedrigem Umschlagspunkte, so behalten die erstgenannten Gels doch länger die Eigenschaft, um nach wiederholter Glühung Wasser zu absorbieren oder einzusaugen; besonders wenn diese Gels nicht feingerieben oder in kleine Körnchen verteilt sind, sondern in Stücken vorkommen. Diese Eigenschaft ist dem zufälligen Bestehen und Entstehen von Hohlräumen gröfserer Weite oder von Spalten zuzuschreiben.

Damit scheint mir die schon früher beobachtete Unregelmäfsigkeit im Dauer und in der Stärke der Erhitzung, welche das Aufheben des Absorptionsvermögens bedingen, befriedigend erklärt zu sein.

Es fällt auf, dafs das spezifische Gewicht der Gelsubstanz, bevor sie geglüht ist, höher ist als 2.2. Ich habe darum noch einen dritten Hydrogel (Nr. 105) darauf untersucht. Dieser war 6 Monate alt, entwässert und hatte einen Umschlagspunkt bei 7.9 mm Druck und $\pm 2 H_2O$ Gehalt. Die Bestimmungen wurden mit grofser Sorge so genau wie möglich, und wiederholt gemacht. Das zweite Dezimal ist bis auf ± 1 genau, wenn der Einflufs der benutzten Menge, der sehr kleinen Temperaturänderungen bei der Operation u. s. w. in Rechnung gezogen wird.

1	2	3	4	5	6	7	8
	Menge	Spez. Gewicht der Gelsubstanz (bestimmt im Piknometer)	Spez. Gew. des wasserfreien Gels (berechn. aus d. Zahlen in d. Spalte 3 u. d. Wassergehalt im Umschlagspunkte O)	Spez. Gew. des wasserfreien Gels (berechn. aus d. Zahlen in der Spalte 3 u. d. Wassergehalt im Punkte O_2)	Wassergehalt im Punkte O_0 (über Schwefelsäure)	Wassergehalt im Punkte O (Umschlagspunkt)	Wassergehalt im Punkte O_2 (mit Wasser gesättigt)
	Gramm				Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2		
Nr. 107	0.299 0.696	2.30^{6} 2.31^{3}	1.11	1.05	0.24	1.5^{5}	1.7^{5}
Nr. 105 mit schwächerem Absorptionsvermögen	0.898 1.045	2.25^{4} 2.27^{5}	0.96	0.86	0.16	± 2.0	2.4
Nr. 106 mit noch schwächerem Absorptionsvermögen	1.072 0.472	2.29^{1} 2.30^{1}	0.90	0.80	0.13	2.3	2.7

Die Punkte O, O_0, O_2 beziehen sich auf die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven (siehe die Abbildung, 3. Abhandlg., S. 106).

Wie sind die Zahlen der 3. Spalte zu erklären?

Das spezifische Gewicht der Gelsubstanz, welche die Zellen oder Wabenwände bildet, ist gefunden 2.3 ungefähr. Nach dem Glühen, und selbst nach längerem und stärkerem Glühen, ist das spezifische Gewicht der Gelsubstanz im Piknometer (und also in Wasser getaucht)

gefunden = 2.2, unabhängig davon, ob die Hohlräume noch bestanden oder nur teilweise, oder gar nicht mehr. Es läfst sich also vor der Hand nichts anderes annehmen, als eine kleine Einschrumpfung der Zellen- oder Wabenwände infolge der Absorption von Wasser, welche stattfindet, wenn der entwässerte Gel in den Piknometer gebracht wird und die Hohlräume sich mit Wasser füllen.[1] Schon früher ist beobachtet, dafs der entwässerte Gel unter Wärmeentwickelung Wasser absorbiert. Zweitens hat RODEWALD[2] im Jahre 1897 entdeckt, dafs schwefelsäuretrockenes Amylum sich zusammenzieht als es Wasser (31 $^0/_0$) absorbiert, und sich wieder ausdehnt, wenn es dieses Wasser verliert. Aus einer höchst genauen Versuchsreihe leitet er ab, dafs lufttrockenes Amylum über Schwefelsäure 16.33 $^0/_0$ Gewichtsabnahme erleidet, wobei das Volum 7.3 $^0/_0$ zunimmt.

Ich stelle mir den Gang der Erscheinung bei der Kieselsäure auf ähnliche Weise vor. Wenn der Gel den Umschlag im Punkte O erfahren hat, und danach weiter entwässert wird bis zum Punkte O_0 (bei 15° über konz. Schwefelsäure), dann hat allmählich eine kleine Ausdehnung der Wabenwände statt, und bei Wiederwässerung eine entsprechende Zusammenziehung, die jedoch zu klein ist, um vom unbewaffneten Auge beobachtet zu werden. Aufserdem mufs eine kleine Aufquellung des Gels stattfinden, nachdem er wieder so viel Wasser absorbiert hat als er im Umschlagspunkte besafs.[3] Denn wenn er diesen Gehalt erreicht hat, kann er aus gesättigtem Wasserdampf, oder aus flüssigem Wasser noch mehr Wasser absorbieren — wie die Vergleichung der Zahlen in den Spalten 7 und 8 lehrt — nämlich 0.2—0.4 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2. Dafür mufs Raum geschaffen werden, und so quillt das ganze Stück etwas auf.[4]

Diese Beobachtungen weisen aufs neue darauf hin, dafs man zwischen dem im Gewebe eindringenden Wasser, und dem die Raumhöhle erfüllenden Wasser unterscheiden mufs. Wenn der Gel bei 15° bis zum Punkte O_0 entwässert ist (wobei die Gelsubstanz sich etwas ausgedehnt hat), und danach an Wasserdampf ausgesetzt, so absorbiert das Gewebe erst mit grofser Kraft Wasser und bildet

[1] Hierauf habe ich schon aufmerksam gemacht in: 3. Abhandlg., S. 113.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 24, 193.

[3] Gleichgültig, ob er bei der ersten Entwässerung diesen Punkt erreicht, oder nach Entwässerung, Wiederwässerung bis zum zweiten Mal.

[4] Bei den umkehrbaren Gels, wie Gelatine, Agar u. s. w., quillt der entwässerte und zusammengeschrumpfte Gel, wenn er in Wasser gestellt wird, wieder zum ursprünglichen Volum auf.

damit eine feste Lösung (es zieht sich dabei etwas zusammen). Darauf füllen sich die Hohlräume allmählich mit Wasser, indem die absorbierende Kraft ebenso allmählich abnimmt, je nachdem mehr absorbiert ist. Das ganze Volum quillt dabei im geringen Maſse auf.

Ist der Gel bei 100° entwässert, so hat das Gewebe sein Absorptionsvermögen noch sehr wenig oder fast nicht verloren.

Ist jedoch der Gel geglüht, dann wird 1. keine Erhöhung des spezischen Gewichtes (über 2.2) mehr beobachtet, 2. wenn länger und stärker geglüht wird, nimmt das Absorptionsvermögen ab. Das beweist, daſs die Gewebewände nur wenig oder gar kein Wasser mehr absorbieren, und daſs nur die Hohlräume, so lange sie noch bestehen, Wasser absorbieren[1] und sich damit füllen.

Aus dieser Untersuchung folgt:

1. Das spezifische Gewicht der Substanz, welche im Hydrogel der Kieselsäure die Wände des Gewebes bildet, nachdem der Umschlag im Punkte O der Entwässerungskurve stattgefunden hat, übersteigt die Zahl 2.2 (ungefähr 2.5—3.0). Dies entspricht höchstwahrscheinlich einer Zusammenziehung der Substanz, wenn sie mit Wasser gesättigt wird.

2. Das spezifische Gewicht dieser Substanz beträgt 2.2, nachdem der Gel geglüht ist. Sie zieht sich also nicht mehr zusammen, wenn sie mit Wasser gesättigt wird. Nur die Hohlräume füllen sich.

3. Durch das Glühen wird das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz, wodurch es mit Wasser eine feste Lösung bildet, allmählich aufgehoben. Auſserdem zieht sich das ganze Gewebe derart zusammen, daſs die Hohlräume allmählich verschwinden; dabei wird dasjenige Absorptionsvermögen, wodurch diese Höhlen Wasserdampf anziehen, zu gleicher Zeit allmählich aufgehoben. In gewissen Fällen können wahrscheinlich Hohlräume in geringer Menge zeitlich bestehen bleiben und durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes vom Zutritt des Wassers abgeschlossen werden.

Die Struktur des Gewebes ändert sich, nach den Beobachtungen von Bütschli, durch die Glühhitze derart wie auf Seite 268 beschrieben ist.

---

[1] Sie nehmen aus gesättigtem Wasserdampf ebensoviel Wasser auf, als sie enthalten, wenn sie in Wasser untergetaucht werden.

Leiden, Chem. Laboratorium der Universität, 1. Oktober 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1902.

Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Ammoniak und Ammoniakbasen.

Von

W. Herz.

Im Anschlufs an frühere Untersuchungen über Gleichgewichtserscheinungen und quantitative Ausfällungen von Zink[1] habe ich jetzt einige Versuche über die Löslichkeit des $Zn(OH)_2$ in Ammoniak und Ammoniakbasen ausgeführt. Das zu den Versuchen benutzte Zinkhydroxyd wurde derart hergestellt, dafs aus einer Lösung von Zinkvitriol $Zn(OH)_2$ durch Ammoniak gefällt, abgesaugt und mit Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Darauf wurde das Hydroxyd so lange im Trockenschrank auf 60—70° erwärmt, bis es sich zu einem weifsen feinen Pulver zerreiben liefs. Dasselbe (im Überschufs) wurde mit den zur Auflösung bestimmten Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur (17—19° C.) zwei bis drei Tage lang geschüttelt und das gelöste Zink dadurch bestimmt, dafs eine vom Zinkhydroxyd abfiltrierte abpipettierte Menge der Lösung[2] eingedampft und geglüht wurde. Das so hergestellte Zinkoxyd wurde gewogen.

Es entsprechen sich folgende Normalitäten in der Lösung:

Normalität der Base:	Gramme ZnO in 20 ccm Lösung	Normalität des gelösten $Zn^{\cdot\cdot}$ (im Mittel)
0.0942 NH_3	0.0019 0.0018	0.0011
0.236 NH_3	0.0179 0.0180	0.011

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 222; **26**, 90; **28**, 474.

[2] Die Menge schwankte zwischen 20 und 200 ccm.

Normalität der Base:		Gramme ZnO in 20 ccm Lösung:	Normalität des gelösten $Zn^{\cdot\cdot}$ (im Mittel)
0.707	NH_3	0.0963 0.0953 0.0961	0.059
0.0944	NH_2CH_3	0.0008	0.0005
0.472	NH_2CH_3	0.0133 0.0132	0.0081
0.944	NH_2CH_3	0.0484	0.03
0.068	$NH_2C_2H_5$	0.0005	0.0003
0.51	$NH_2C_2H_5$	0.0074	0.0045
0.68	$NH_2C_2H_5$	0.0160 0.0161	0.0098

In Dimethyl- und Diäthylamin ist das Zinkhydroxyd unlöslich.

Das allgemeine Resultat dieser Löslichkeitsbestimmungen ist, dafs zur Lösung des getrockneten Zinkhydroxyds um so mehr Molekeln Base notwendig sind, je verdünnter die Base ist.[1] Durch Substitution eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch organische Radikale wird die Löslichkeit erniedrigt und zwar um so mehr, je höher das Molekulargewicht des Substituenten ist. Disubstituierte Amine lösen Zinkhydroxyd nicht mehr auf.

[1] Dafs auch die Mengen Ammoniak, die zur Wiederauflösung des frisch gefällten Hydroxyds nötig sind, im gleichen Sinne sich verändern, hat vor kurzem W. Kurilow (*Chem. Centrbl.* 1901, II, 1222) gezeigt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 22. Januar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1902.

Bücherschau.

Lehrbuch der analytischen Chemie, von Dr. KARL v. BUCHKA, Professor. Erster Teil: Qualitative Analyse. Zweite Auflage. 264 Seiten mit 5 Abbildungen, 8 Übersichtstafeln und 1 Spektraltafel. Preis 7 Mk. (Leipzig und Wien, FRANZ DEUTICKE, 1901.)

Die zweite Auflage des vorliegenden Lehrbuches weist der vor 11 Jahren erschienenen ersten Auflage gegenüber tiefer greifende Änderungen nicht auf. Es sind nur einzelne Berichtigungen und Ergänzungen vorgenommen worden.

Die Darstellung ist eine sehr ausführliche, sie weicht von der seit Jahrzehnten üblichen nicht ab, es kann jedoch als verdienstlich hervorgehoben werden, daſs die pädagogisch so wichtigen Vorproben eine besonders sorgfältige Behandlung erfahren haben. Für pädagogisch fehlerhaft aber hält es der Referent, daſs in dem Buche alle Umsetzungsgleichungen, welche bei den Fällungsreaktionen u. dgl. vorkommen, vollständig fertig vorliegen. Der Student soll diese Gleichungen, falls er es noch nötig haben sollte, in seinem Tagebuche selbst entwickeln. Leider verhält sich der Verfasser den modernen Lehren über die Konstitution der Salzlösungen und über das Wesen der Reaktionen in solchen gegenüber noch durchaus abwartend, so daſs er sich des nach des Referenten Überzeugung wertvollsten Mittels begiebt, das Interesse seiner Leser an der analytischen Chemie zu erwecken. *F. W. K.*

Die Mechanik der Atome, von Dr. GUSTAV PLATNER. 97 Seiten; Preis 2.50 Mk. (Berlin W., M. KRAYN, 1901.)

Das vorliegende Buch ist der Anfang eines der vielen, bisher noch stets gescheiterten Versuche, sämtliche physikalische und chemische Prozesse auf die Mechanik der Atome und Molekeln, bezw. des Äthers zurückzuführen. Das Vorwort des Buches läfst nun erwarten, dafs in der angedeuteten Richtung wesentlich Neues vorgetragen werden soll, jedoch ist das keineswegs der Fall, denn wohl der gröſsere Teil des Buches bringt nur die molekulartheoretischen Lehren der Physik und Chemie in der üblichen Darstellung. Das dritte Kapitel, das den Chemiker mehr interessieren wird, behandelt die Lösungen und die chemischen Prozesse. Der Verfasser kehrt hier zu weit hinter uns liegenden, längst überwundenen Auffassungen zurück, indem er die anorganischen Salze als Molekularverbindungen anspricht, die in Lösung zerfallen sind. Diese Annahme ist natürlich von einschneidendster Bedeutung für die Elektrochemie, die im vierten Kapitel behandelt wird. Man mufs dann in der Spaltung der Salze einerseits, der Säuren und Basen andererseits wesensverschiedene Vorgänge sehen, was durch die Thatsachen nicht gerechfertigt ist. Die Annahme steht mit dem Neutralisationsphänomen und vielem anderen im Widerspruch. Die einfachen Lehren von der Ionenspaltung, die gegenwärtig von allen angenommen werden, die sich mit den einschlägigen Gebieten wirklich beschäftigen, ersetzt der Verfasser durch phantasiereiche Theorien, die nur qualitativ verwendbar sind, zumeist auch nur für einige Gebiete, für die sie erfunden wurden, während die erobernden Triumphe der mit dem Konzentrationsgesetz verbundenen Ionenlehre quantitative, das ganze Lehrgebäude umfassende sind. Die Wissenschaft aber geht rückwärts, wenn man für eine Hypothese, die umfassende, quantitative Erfolge aufzuweisen hat, deren mehrere aufstellt, die nur qualitativ etwas leisten. *F. W. K.*

Kapillaranalyse, beruhend auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen, mit dem Schlufskapitel das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen, von Friedrich Goppelsroeder (Basel). 545 Seiten mit 59 Tafeln. Separatabdruck aus den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel, Band 14. (Basel, Emil Birkhäuser, 1901.)

Wenn der Referent nicht zufällig vor einer Reihe von Jahren durch eine sehr anregende Korrespondenz mit Victor Meyer veranlafst worden wäre, für diesen einige kapillaranlatytische Vorlesungsversuche zur Demonstration der Hydrolyse von Salzen auszuarbeiten, so würde er von der Kapillaranalyse schwerlich etwas mehr kennen als den Namen. Und so geht es vermutlich der grofsen Mehrzahl der Fachgenossen. Man ist deshalb nicht wenig erstaunt, plötzlich einen stattlichen Band von nicht viel weniger als 600 Seiten vor sich zu haben, der die Aufschrift „Kapillaranalyse" trägt. Die Erklärung für den unerwartet grofsen Umfang des Buches findet man aber sehr schnell in der Thatsache, dafs die Druckbogen wesentlich ausführliche Wiedergaben von Beobachtungen enthalten,

die bei schier zahllosen kapillaranalytischen Versuchen des Autors gemacht wurden. Der Verfasser hat sich seit vierzig Jahren mit derartigen Arbeiten beschäftigt, und er hat mit Bienenfleifs hier alles zusammengestellt, was ihm beachtenswert erschien. Für jeden, der sich mit kapillaranalytischen Versuchen beschäftigen will, bietet das Buch eine schier unerschöpfliche Fundgrube. *F. W. K.*

Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie, Vortrag, gehalten am 27. September 1901 auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg von Dr. W. Nernst, o. ö. Professor a. d. Universität Göttingen. 26 Seiten. (Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1901.)

Der Verfasser weist zunächst an einer Reihe von Beispielen den Einflufs nach, der von den elektrischen Theorien und Methoden im Verlaufe der beiden letzten Jahrzehnte auf grofse Gebiete der Chemie ausgeübt worden ist. Es sei hier nur daran erinnert, dafs Nernst gelehrt hat, mit Hilfe von Potentialmessungen in Lösungen noch Metallmengen zu bestimmen, die so klein sind, dafs gegen die Empfindlichkeit dieser Methode selbst die Leistungen der Spektralanalyse verblassen. Weiterhin wird der Einflufs der neuen Lehre von den Elektronen auf die Auffassung der chemischen Verbindungen geschildert, jedoch schwindet hier mehr und mehr der feste Boden des Thatsächlichen unter den Füfsen, da die Versuche teils noch zu unvollständig, teils noch zu unsicher sind, um überall die gehörigen Grundlagen zu geben. Jedenfalls wird jedermann gern unter der Leitung des genialen und bahnbrechenden Forschers, der hier zu uns spricht, einen Blick in Gebiete thun, die noch so rätselhaft vor uns liegen.

F. W. K.

Die Entwickelung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatten bei zweifelhaft richtiger Exposition, von Arthur Freiherrn von Hübl, k. u. k. Oberst und Vorstand der technischen Gruppe des k. u. k. militärgeographischen Instituts in Wien. 70 Seiten mit 1 Tafel. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. (31. Heft der Encyklopädie der Photographie.) Preis 2,40 Mk. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1901.)

Das vorliegende vortreffliche Büchlein kann jedermann auf das wärmste empfohlen werden, nicht nur der Liebhaberphotograph, sondern auch der Fachmann wird aus seiner Lektüre reichen Gewinn ziehen. Der Verfasser erweist sich als erfahrener, denkender Praktiker, der auf das eifrigste bemüht ist, die Errungenschaften der Wissenschaft für das von ihm bearbeitete Gebiet nutzbar zu machen, wie sich das hauptsächlich bei der Diskussion der chemischen Vorgänge bemerkbar macht, die bei der Entwickelung der Platten eintreten. Da den Entwickelungsvorgängen meist umkehrbare Reaktionen zu Grunde liegen, wird gezeigt, wie hier gewisse Zusätze verzögernd oder beschleunigend wirken müssen. — Bei der Be-

sprechung des Eisenentwicklers ist ein kleines Versehen untergelaufen, indem der Einfluſs der Komplexbildung nicht richtig erkannt wurde.

F. W. K.

Gedenkrede auf Robert Bunsen, Vortrag, gehalten auf der 8. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Freiburg i/B. am 18. April 1901 von Professor Dr. WILHELM OSTWALD. 28 Seiten, Preis 1 Mk. (Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie". Halle a/S., WILHELM KNAPP, 1901.)

Wenn zwei Jahre nach dem Tode BUNSEN's noch eine Gedenkrede auf den heimgegangenen Meister im Buchhandel erscheint, so muſs sie sich von den zahlreichen, weit früher bekannt gewordenen, schon in mancherlei Hinsicht recht wesentlich unterscheiden, wenn anders sie noch auf Beachtung Anspruch macht. Aber jeder Leser, der das Büchlein zur Hand nimmt, wird auch von vornherein erwarten, daſs WILHELM OSTWALD an seine Aufgabe von anderen Gesichtspunkten aus herantritt, daſs er dem groſsen Forscher wohl auch noch neue Seiten abgewinnen wird, die frühere Autoren unbeachtet gelassen haben. Und der Leser wird sich nicht getäuscht fühlen. Auch in dieser kleinen Arbeit tritt wieder des Verfassers Eigentümlichkeit mehrfach zu Tage, gleichsam im Vorübergehen wichtige Dinge, die mit dem Gegenstande der Darstellung selbst in keinem direkten Zusammenhange stehen, in geistreicher und für den Leser gewinnbringender Weise zu behandeln. Ich mache hier nur auf die Bemerkung über die richtige Bewertung wissenschaftlicher Leistungen (S. 23 f.) aufmerksam; denn die Neigung, die Gröſse einer Leistung in erster Linie oder auch ausschlieſslich nach der Gröſse des Anwendungsgebietes, nach der Gröſse des Erfolges zu bemessen, ist ja leider auch in unserer Wissenschaft eine sehr allgemeine. *F. W. K.*

Gasanalyse und Gasvolumetrie, Zum Gebrauch im chemisch-technischen Praktikum und zum Selbststudium für Chemiker, Berg- und Hüttenleute, Hygieniker und Bakteriologen von Dr. phil. BERNHARD NEUMANN, Privatdozent an der Grossh. Hess. techn. Hochschule zu Darmstadt. 168 Seiten mit 116 Abbildungen. Preis 4 Mk. (Leipzig, S. HIRZEL, 1901.) *F. W. K.*

In vorliegendem Buche wird die Gasanalyse in ganz ähnlicher Umgrenzung abgehandelt, wie in dem bekannten Werke WINKLER's über die „technische Gasanalyse". Der erste Abschnitt beschreibt das Entnehmen, Aufsammeln und Aufbewahren von Gasproben, der zweite die Messung und Bestimmung der Gase, der dritte die spezielle Bestimmung der einzelnen Gase und der vierte bringt sehr zahlreiche angewandte Beispiele. Die Tabellen, welche bei anderen ähnlichen Büchern beigegeben zu sein pflegen, über Gesvolumenreduktionen, Löslichkeiten und dergl., fehlen hier.

Der Verfasser hat Wert darauf gelegt, nur Apparate allgemeinerer

Anwendbarkeit zu besprechen, so daſs untergeordnete und bedeutungslose kleine Abänderungen unbeachtet blieben. Besonders ausführlich hat er dagegen die ausgedehnter Anwendung, fähige, hauptsächlich von LUNGE ausgebildete Gasvolumetrie behandelt. Die zahlreichen Abbildungen des Buches sind gut und deutlich, besonders wertvoll auch die vielen Litteraturnachweise, welche das Zurückgreifen auf ausführliche Arbeiten und Darstellungen sehr erleichtern. Zur Verbreitung des empfehlenswerten Buches dürfte auch wesentlich der niedere Preis beitragen, denn es kostet nur halb so viel als das gleichzeitig erschienene und nur wenig stärkere WINKLER'sche Buch. *F. W. K.*

Lehrbuch der technischen Gasanalyse, Kurzgefaſste Anleitung zur Handhabung gasanalytischer Methoden von bewährter Brauchbarkeit. Auf Grund eigener Erfahrungen bearbeitet von Dr. CLEMENS WINKLER, Professor der Chemie an der Königl. Sächs. Bergakademie zu Freiberg, Königl. Sächs. Geheimer Rat. 224 Seiten mit 86 Abbildungen. Dritte Auflage. Preis 8 Mk. (Leipzig, ARTHUR FELIX, 1901.)

Das bekannte und weit verbreitete „Lehrbuch der technischen Gasanalyse“ liegt in dritter Auflage vor. Da zehn, an neuen Errungenschaften auf allen Gebieten der Chemie reiche Jahre seit dem Erscheinen der zweiten Auflage verstrichen sind, so war das Buch naturgemäſs in mancherlei Hinsicht zu ergänzen, jedoch haben nur solche Neuerungen Berücksichtigung gefunden, die nach Ansicht des Verfassers von wirklich praktischer Brauchbarkeit sind. Dieser Grundsatz ist bei einem Lehrbuch ein durchaus zu billigender.

Wie der Verfasser im Vorwort betont, ist er durch seine persönlichen Überzeugungen verhindert worden, seinen Zahlenangaben die internationale Atomgewichtstabelle zu Grunde zu legen. Wenn das auch praktisch im Hinblick auf die Genauigkeitsgrenze der Gasanalyse ganz gleichgültig ist, so wird man doch jeden einzelnen Fall von „Revolte in der Wissenschaft“[1] mit berechtigtem Bedauern zur Kenntnis nehmen. Höchst originell ist die Begründung dieses Standpunktes. Es soll nämlich die Beibehaltung der Wasserstoffeinheit gerade für die Darlegung der Volumen- und Gewichtsverhältnisse, nach denen sich die chemische Umsetzung gasförmiger Substanzen vollzieht, von höchstem Werte sein, weil sie deren Verständnis unbestreitbar auſserordentlich erleichtern. Diese Behauptung ist zwar nicht neu — sie findet sich auffallend ähnlich in dem bekannten Hallenser Rundschreiben — aber sie ist immer noch nicht begründet. Das so einfache Gesetz über die Volumenverhältnisse bei den Reaktionen zwischen Gasen hat gerade so wenig mit den Atomgewichtszahlen etwas zu schaffen, wie das eben so einfache Gesetz über die Gewichtsverhältnisse der

---

[1] Vergl. THEODORE WILLIAM RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* 28 359.

reagierenden Stoffe, die Klarheit dieser Gesetze kann deshalb nur dann durch die Wahl der Atomgewichtszahlen beeinflufst werden, wenn man überflüssiger- und unnatürlicherweise diese Gesetze mit Dingen in Beziehung bringt, mit denen sie von Haus aus nichts zu thun haben. Es ist sehr merkwürdig, dafs diese irrtümliche Verknüpfung von Dingen, die miteinander nicht im Zusammenhange stehen, hier nochmals wiederkehrt, nachdem auf das Irrtümliche dieser Verknüpfung mehrfach aufmerksam gemacht worden ist, in sehr klarer und ausführlicher Weise z. B. schon vor mehr als Jahresfrist durch ALEXANDER NAUMANN.[1] Dafs hinsichtlich der Volum- und Gewichtsverhältnisse durch die Wasserstoffeinheit „deren Verständnis unbestreitbar aufserordentlich erleichtert“ werde, ist aus denselben Gründen nicht zu verstehen, zumal diese Verhältnisse an sich schon so klare und einfache sind, dafs für eine aufserordentliche Erleichterung gar kein Platz bleibt. Schon RICHARD MEYER[2] hat sich sehr treffend über diesen Punkt geäufsert. Wir hoffen, dafs der angehende Chemiker heutigen Tages allgemein so hoch eingeschätzt wird, wie es RICHARD MEYER thut. Studierende, die hier Schwierigkeiten finden, sind ihrer natürlichen Veranlagung nach wohl in der That mehr auf die Tiermedizin[3] als auf die Chemie angewiesen.

Im Schlufs des „Vorwortes“ wendet sich der Verfasser gegen allzu weit gehende Abrundung der Atomgewichtszahlen. Er verlangt, man solle die Atomgewichtszahlen so wiedergeben, wie es unserer mühevoll errungenen Kenntnis entspricht. Der Referent freut sich, in diesem Punkte zustimmen zu können. Leider begeht aber der Verfasser an anderen Stellen seines Buches Verstöfse gegen die Regeln über die Zahl von Stellen, mit denen Messungsresultate anzugeben sind. So sind z. B. in der Tabelle über die Löslichkeit der Gase in Wasser (S. 202) alle Werte mit fünf Dezimalen aufgeführt, von Schwefeldioxyd lösen sich 39.37400 Volume, von Ammoniak 654.00000 Volume u. s. w. Wann wird die Zeit kommen, wo unseren Studierenden in den ihnen in die Hand gegebenen chemischen Lehrbüchern wenigstens in dieser Hinsicht Korrektes geboten wird, denselben Studierenden, die im physikalischen Praktikum so nachdrücklich angehalten werden, bei der Wiedergabe von Messungsresultaten kritisch zu verfahren?[4] *F. W. K.*

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, von J. H. VAN'T HOFF. Erstes Heft, Die chemische Dynamik. 251 Seiten mit 63 Abbildungen. Zweite Auflage. Preis 6 Mk. (Braunschweig, FR. VIEWEG und SOHN, 1901.)

---

[1] Siehe u. a. Chem.-Ztg. vom 15. August 1900.
[2] *Berl. Ber.* **1901**, 4358.
[3] *Berl. Ber.* **1901**, 4369.
[4] Siehe z. B. FRIEDRICH KOHLRAUSCH, Leitfaden der praktischen Physik.

Es ist noch keine lange Zeit verstrichen, seit die erste Auflage der Vorlesungen des berühmten Verfassers erschien. Dementsprechend zeigte die zweite, jetzt vorliegende Auflage auch nur einige wenige Abänderungen, da auf dem in diesem ersten Hefte behandelten Gebiete während der letzten Jahre umgestaltende Errungenschaften nicht zu verzeichnen waren. Es wird deshalb genügen, auch an dieser Stelle auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam gemacht zu haben. *F. W. K.*

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten von Prof. Dr. LASSAR-COHN, Königsberg i. Pr. Dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Spezieller Teil: erster Abschnitt. Seite 217—436 mit Figur 107—110. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1901.)

Der erste Teil vorliegenden Werkes ist vor kurzem in dieser Zeitschrift eingehend besprochen worden,[1] so dafs hierauf verwiesen werden kann. Der jetzt erschienene zweite Teil behandelt einzelne, vom Organiker auszuführende Operationen, und zwar: Acylieren, Benzenylieren, Oximieren u. s. w.; Alkali-Schmelzen; Bromieren; Chlorieren; Jodieren; Fluorieren; Austausch der Halogene in den Verbindungen und die Darstellung gemischt halogenisierter Körper. Der unermüdlich thätige Verfasser hat in diesen Abschnitten mit rastlosem Fleifs alles das zusammengetragen, was über die Ausführung der genannten Reaktionen bekannt geworden ist, so dafs das Werk als eine ebenso unerschöpfliche wie unentbehrliche Quelle der Belehrung für jeden organisch arbeitenden Fachgenossen zu bezeichnen ist. Die Anordnung des so überaus umfangreichen Stoffes ist eine sehr zweckmäfsige und übersichtliche, die Ausstattung des Buches eine sehr gediegene. *F. W. K.*

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **28**, 382.

Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten.

Von

A. Hantzsch.

Die Alkalilöslichkeit gewisser, meist schwach basischer Metallhydrate in Alkalien ist ebenso allgemein bekannt, als die Natur derartiger Lösungen nur sehr wenig bekannt ist. Solche Metallhydrate, die sich sowohl in Säuren als auch in starken Basen unter Salzbildung auflösen, werden, unter Übertragung eines schon von Berzelius gebrauchten Begriffes auf unsere modernen, namentlich elektrochemischen Theorien, nach Ostwald und Bredig,[1] als amphotere Elektrolyte bezeichnet, weil die betreffenden Metalle bei der Elektrolyse in saurer Lösung als Kationen, in alkalischer Lösung als Anionen vorhanden sind. Eine übersichtliche Zusammenstellung der amphoteren Elektrolyte und eine allgemeine Charakteristik der bisher bekannten Erscheinungen befindet sich in der kürzlich erschienenen Arbeit von K. Winkelblech:[2] „Über amphotere Elektrolyte und innere Salze", in welcher die speziell als innere Salze bezeichnete Untergruppe der organischen Repräsentanten vom Typus der Aminosäuren hinsichtlich ihrer Salzbildung eingehend untersucht worden sind.

Vorliegende Arbeit befaſst sich nur mit den eingangs erwähnten einfachsten anorganischen amphoteren Elektrolyten, also mit den in Alkali löslichen Metallhydroxyden.

Die Natur der aus diesen Metallhydraten in saurer Lösung gebildeten Kationen ist eindeutig: letztere sind natürlich nichts anderes als Metallionen mit ziemlich geringer Basizität, da ihre

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 33.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 546.

Salze auch mit starken Säuren mehr oder minder hydrolytisch gespalten sind.[1]

Mehrdeutig und wenig bekannt ist dagegen die Natur der entsprechenden Anionen aus anorganischen amphoteren Elektolyten, also der Zustand der Metalle in der Alkalilösung ihrer Hydrate. Man weiſs nur zufolge des bisher nur qualitativ bekannten chemischen Verhaltens solcher alkalischer Lösungen, namentlich der Thonerde, daſs diese Hydrate noch schwächer als Säuren wie als Basen auftreten, daſs also ihre Anionen noch geringere Elektroaffinität besitzen, als ihre Kationen; man weiſs aber ferner schon aus älteren Arbeiten, z. B. von van Bemmelen, daſs derartige Lösungen häufig sehr komplizierte Verhältnisse aufweisen und bisweilen sogar an kolloidale oder Pseudolösungen erinnern, worauf unten näher eingegangen werden wird.

Über die Stärke der in solchen Alkalilösungen anzunehmenden Anionen der sehr schwachen Aluminiumsäure, Zinksäure, Stannosäure, Plumbosäure u. a. fehlte bisher nicht nur jede Schätzung, sondern auch jeder annähernde Vergleich. So war die doch nicht unwichtige Frage noch nicht einmal aufgeworfen, ob und inwieweit sich die betr. Metallhydrate hinsichtlich ihrer Stärke als Säuren unterscheiden, — geschweige denn die weitere Frage nach der Konstitution der in alkalischen Lösungen gebildeten Anionen aus Zink, Zinn, Blei u. a. beantwortet.

Eine gewisse, wenn auch noch unvollständige Anwort auf diese Fragen wird in dieser Arbeit gegeben werden und zwar durch möglichst quantitative, unter gleichen Bedingungen ausgeführte Untersuchungen über das Verhalten derartiger Lösungen in elektrochemischer Hinsicht.

Ein Maſs für die Stärke der betreffenden Metallhydrate als Säuren war natürlich nicht aus der Untersuchung der freien, neutral reagierenden und kaum wasserlöslichen Hydrate, sondern nur aus der Hydrolyse ihrer Alkalilösungen abzuleiten: je gröſser die letztere, um so geringer ist die Stärke des in ihr enthaltenen als Säure fungierenden Metallhydrats. — Als Methoden zur Bestimmung der Hydrolyse kamen zwei in Betracht: erstens die mehr qualitative der Leitfähigkeitsbestimmung, da bekanntlich hydrolytisch gespaltene Salze sich bei steigender Verdünnung anders verhalten, als Neutralsalze; zweitens die quantitative Bestimmung der Hydrolyse aus der

[1] H. Cey, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 193.

Verseifungsgeschwindigkeit von Estern (besonders von Äthylacetat), welche der Konzentration der (durch Hydrolyse erzeugten) Hydroxylionen proportional ist.

Doch liefs sich, wie unten gezeigt werden wird, aus verschiedenen Gründen auch nach der letzteren Methode der Umfang der Hydrolyse in solchen Lösungen wegen ihres unvermeidlichen starken Überschusses an freiem Alkali — also auch die Salzbildung und damit die Stärke der betreffenden Metallhydrate als Säuren nur schätzungsweise gegen einander abwiegen.

Als Versuchsobjekte dienten vorwiegend zweiwertige Metallhydrate; Zink- und Berylliumhydrat, Stanno- und Bleihydrat, endlich — was nur durch das aufserordentliche Entgegenkommen von Herrn Clemens Winkler ermöglicht wurde — auch Germaniumhydrat. Drei- und mehrwertige Hydrate wurden, abgesehen von einigen mehr zur Vervollständigung des Vergleiches ausgeführten Bestimmungen mit Natrium-Aluminat- und Silikatlösungen, nicht behandelt, da das Verhalten derartiger Lösungen durch Versuche verschiedener Autoren doch schon besser bekannt ist. Einwertige Metallhydrate, die sich als Säuren in Alkalien lösen, hätten eigentlich den Ausgangspunkt der Untersuchung bilden sollen; dieser Fall mufste jedoch aufser Betracht bleiben, da es solche Metallhydrate nicht giebt.

Es ist deshalb nicht ohne Interesse, vorher noch einen Blick zu werfen auf den Zusammenhang zwischen der Wertigkeit eines Metallhydrates und seiner Fähigkeit, als amphoterer Elektrolyt aufzutreten.

Der soeben erwähnte einfachste Fall, der auch von Bredig bezw. Winkelblech als besonders durchsichtiges Beispiel erörtert wird, wäre also durch ein einwertiges Metallhydrat MeOH repräsentiert, das in saurer Lösung Metallkationen und in alkalischer Lösung Metalloxydanionen MeO′ bilden würde, also im Sinne der beiden Pfeilrichtungen dissoziieren könnte:

$$R^{\cdot}(+OH) \longleftarrow ROH \longrightarrow RO'(+H),$$

wenn die eingeklammerten Hydroxylionen durch Säuren, die Wasserstoffionen durch Basen verschluckt werden würden.

Es ist jedoch gerade mit Bezug auf jene Arbeiten hervorzuheben, dafs dieser einfachste Fall weder für einfache noch für „zusammengesetzte“ Metallhydrate, z. B. vom Ammoniumtypus ($H_4N.OH$ oder $(CH_3)_4N.OH$) bekannt ist. Er ist also wahrscheinlich über-

haupt nicht realisierbar. Mit anderen Worten: nach allen bisherigen Erfahrungen wird ein einwertiges Metallkation durch bloſsen Zutritt eines Sauerstoffatomes (ohne gleichzeitige chemische Änderung) nicht zum Anion.

Denn das einzige scheinbare Beispiel hierfür, das Diazoniumhydrat $C_6H_5N_2OH$ beweist insofern gerade den obigen Satz, als das Diazoniumkation $C_6H_5N_2 = C_6H_5 . N \equiv N$ beim Übergang in das Anion der normalen Diazotate $C_6H_5N_2O$ nicht konstitutiv unverändert bleibt, also nicht die Struktur $C_6H_5 . N(\equiv N) . O$ besitzt, sondern zufolge meiner, inzwischen auch von ursprünglich gegnerischer Seite[1] jetzt als richtig anerkannten Untersuchungen sich hierbei intramolekular verändert, indem es sich in Syndiazo $C_6H_5 . N = N . O$ umlagert.[2]

Zwei- und mehrwertige Metallhydrate, die als anorganische amphotere Elektrolyte ausschlieſslich in Frage kommen, können überhaupt nicht durch bloſsen Zutritt eines einzigen Sauerstoffatoms zum Kation in Anionen übergehen; entweder müſste gleichzeitig auſser Sauerstoff noch Hydroxyl hinzutreten — indem z. B. aus den Kationen Zn'' oder Al''' gebildet werden würde $Zn<^{OH}_{O}$ oder $Al^{(OH)_2}_{O}$ — oder es müſste noch ein zweites Sauerstoffatom hinzutreten unter Bildung der Anionen $Zn<^{O}_{O}$, $Al^{OH}_{O_2}$ u. s. w. Ferner könnten anhydridartige Polymerisationen zwischen mehrwertigen hydratischen Anionen und endlich auch durch Steigerung der Valenz der betreffenden Metalle intramolekulare Veränderungen eintreten.

Derartige Erscheinungen werden in der That bei verschiedenen Schwermetallhydraten in alkalischer Lösung wahrscheinlich gemacht werden.

---

[1] Bamberger, *Ann. Chem.* **313**, 97.

[2] Das Diazoniumhydrat unter den schwachen Elektrolyten aufzuführen, wie es Winkelblech l. c. S. 593 thut, entspricht nicht den thatsächlichen Verhältnissen; denn Diazoniumhydrat ist stärker als die meisten Aminbasen, Anisoldiazoniumhydrat sogar fast so stark wie Natron. Der ebenda aufgestellte Satz „nur schwache Elektrolyten können amphotere Eigenschaften haben", wäre also wegen seiner Ungültigkeit für das Diazonium unrichtig; er behält aber gerade dadurch seine Gültigkeit, daſs sich Diazoniumkationen nicht in Diazoniumanionen verwandeln, sondern in Syndiazoanionen umlagern.

Experimentelles.

Die Herstellung alkalischer Schwermetalllösungen von möglichster Reinheit und genau bekannter Zusammensetzung war erheblich schwieriger, als anfangs vermutet wurde; weniger durch Verwendung von kohlensäurefreier Natronlauge, die nach dem früher bereits beschriebenen Verfahren[1] gewonnen wurde, sondern deshalb, weil die darin zu lösenden Hydrate höchst unangenehme Eigenschaften besitzen: sie bilden bekanntlich amorphe, schwer zu reinigende Niederschläge, die sich meist schon während der langwierigen Operation des Auswaschens, geschweige denn beim Trocknen etwas verändern und namentlich ihre Alkalilöslichkeit teilweise einbüfsen. Vor allem werden aber die genannten Hydrate schon primär fast nie in reinem Zustande gefällt; sie halten einerseits bei Anwendung der berechneten Menge Alkali oder von Ammoniak fast stets etwas Säure in Form basischer Salze zurück, die durch Auswaschen nicht entfernt werden kann; andererseits fixieren sie bei Fällung ihrer Salze durch überschüssige Lauge leicht etwas Alkali. Beim Zinn und Germanium war zudem die vorherige Isolierung von Stanno- bezw. Germanohydrat durch deren leichte Oxydation überhaupt ausgeschlossen.

Um deshalb alle alkalischen Lösungen der verschiedenen Schwermetallhydrate von genau bekannter Zusammensetzung herzustellen und unter gleichen Bedingungen zu vergleichen, blieb nur ein einziges Verfahren übrig: es wurden bekannte Mengen reiner Schwermetallsalze (z. B. Zinksulfat, Zinnchlorür) unter möglichstem Luftabschlufs — bei Zinn und Germanium in einer Stickstoffatmosphäre — so lange mit reiner Natronlauge versetzt, bis der gebildete Niederschlag sich wieder klar gelöst hatte. Man bekam so natürlich eine alkalische Lösung, die aufser dem Schwermetallhydrat noch Alkalisalze enthielt; doch konnte der Einflufs der letzteren durch Vergleich mit nachträglich hergestellten Lösungen von Natronhydrat und Natriumsalz von gleicher Konzentration ziemlich genau bestimmt und so eliminiert werden.

Die durch genauere Versuche bestätigte Erscheinung, dafs auch die frisch gefällten Schwermetallhydrate sich erst in einem grofsen Überschufs von Natron auflösen, läfst jedenfalls bereits auf sehr weit gehende Hydrolyse der gebildeten Alkalisalze, also auf sehr schwache negative Natur der gebildeten Anionen schliefsen. Die

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3156.

Löslischkeit wird ferner noch beeinflufst von der Temperatur und namentlich zufolge der anschliefsend publizierten Versuche von J. Rubenbauer, auch von der Konzentration der Lauge. Endlich werden bekanntlich nicht nur die im festen Zustande isolierbaren Alkaliverbindungen von Schwermetallhydraten durch Wasser unter Abscheidung des Metallhydrates zersetzt, sondern die Lösungen derartiger Schwermetallhydrate in überschüssigem konzentrierten Alkali scheiden häufig — ähnlich einer Lösung von Natriumaluminat[1] — beim Stehen oder beim Verdünnen einen mehr oder minder grofsen Teil der Schwermetallhydrate oder Oxyde wieder ab, wobei sich freilich — worauf noch nicht hingewiesen wurde — bemerkenswerte, später zu besprechende Unterschiede je nach der Natur des Schwermetalls zeigen.

Alle diese Eigentümlichkeiten erschweren natürlich die Untersuchung einfach zusammengesetzter Alkalilösungen von Schwermetallhydraten und ihren quantitativen Vergleich. Der Grad der Hydrolyse, der als Vergleichsmafs für die Stärke der betreffenden Schwermetallhydrate anzusehen ist, läfst sich in derartigen, notwendigerweise viel überschüssiges Natron enthaltenden Systemen, die aufserdem noch Natronsalze erhalten, nur annähernd schätzen, nicht aber quantitativ bestimmen, wie aus folgendem hervorgeht:

Die Leitfähigkeitsbestimmungen — in üblicher Weise bei 25°, aber wegen der sehr gut leitenden Flüssigkeiten meist in Gefäfsen mit grofsem inneren Widerstand (weit entfernten kleinen Elektroden) ausgeführt — gestatteten den Umfang der Salzbildung bezw. umgekehrt den Umfang der Hydrolyse nur ganz annähernd aus der Differenz zwischen der spezifischen Leitfähigkeit eines Systemes (m Natriumsalz + n Natron) und eines Systems (m Natriumsalz + n Natron + Metallhydrat), hergestellt aus [Metallsalz + ($m + n$) Natron] zu schätzen. Je gröfser der Rückgang der Leitfähigkeit bei Anwesenheit des Schwermetallhydrats war, um so gröfser mufste auch die Menge des durch Salzbildung verschwundenen Natrons, um so geringer also die Hydrolyse des Alkali-Schwermetallsalzes sein. Genaueres über den Umfang der Salzbildung beziehungsweise Hydrolyse liefs sich jedoch aus diesen Zahlen nicht entnehmen, da der Einflufs des notwendigerweise anwesenden Alkaliüberschusses und der gleichzeitig vorhandenen Neutralsalze nicht exakt ermittelt werden konnte.

---

[1] Ditte, *Compt. rend.* **94**, 792. 864. 1310.

Ähnlich gilt auch für die Bestimmung der Hydrolyse aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch alkalische Metallhydratlösungen, obgleich dieselbe durch Neutralsalze kaum beeinflufst wird. Meist wurden dieselben Lösungen, deren Leitfähigkeit gemessen worden war, mit Äthylacetat versetzt und zu bestimmten Zeiten mit Säure und Lakmus oder Nitrophenol als Indikatoren titriert. Jedoch wurde, da die Verseifung wegen des grofsen Überschusses von Alkali bei 25° (der üblichen Versuchstemperatur) sehr rasch fortschritt, also sehr grofse Zeitfehler nach sich zog, stets bei 15° gearbeitet. Auch hier wurde natürlich zum Vergleich die Verseifungsgeschwindigkeit einer gleichkonzentrierten Mischung von (Natronsalz + Natronhydrat) bestimmt.

Diese Methode liefs sich jedoch meist deshalb nur in beschränktem Umfange anwenden, weil in dem Mafse, als sich das freie Natron durch Übergang in Natriumacetat verminderte, Schwermetallhydrate mehr oder minder rasch ausfielen und dadurch natürlich das Gleichgewicht in der Lösung störten.

Unter solchen Verhältnissen konnten auch die absoluten Verseifungsgeschwindigkeiten nicht berechnet werden; denn man erhält hierbei bekanntlich aus den Anfangstitern schon in einfachen Fällen nicht gut stimmende Konstanten — geschweige in diesen komplizierten Systemen, wo aufserdem der unvermeidliche starke Überschufs von Alkali die Genauigkeit der Bestimmung durch Zeitfehler beim Titrieren sehr beeinträchtigt; andererseits können die für die Berechnung der Konstanten zu verwendenden späteren Titerwerte für die vorliegenden Fälle nicht mehr verwendet werden, weil sie — durch Ausscheidung von Metallhydrat — sich auf ein inhomogen gewordenes System beziehen würden.

Daher mufste man sich auch hier begnügen, die mehr oder minder raschen Rückgänge der Anfangtiter zu vergleichen und als einen nur qualitativen Mafsstab für die gröfsere oder geringere Hydrolyse der betreffenden Zinkate, Stannite, Plumbite u. s. w. zu betrachten.

Begonnen wurde mit einigen mehr orientierenden Versuchen über Kieselsäure und Thonerde in alkalischer Lösung.

Kieselsäure in alkalischer Lösung.

Natriumsilikate sind zuerst von KOHLRAUSCH,[1] sodann neuerdings von FR. KAHLENBERG und A. F. LINCOLN[2] auf Leitfähigkeit

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 773.

[2] *Journ. phys. Chem.* 2, 77.

untersucht worden. Nach beiden Autoren ist die Kieselsäure in wässerig-alkalischer Lösung einbasisch.

Dafs dementsprechend eine Lösung von Natriummetasilikat Na_2SO_3 fast total in freies Natron und ein Mononatriumsilikat hydrolisiert ist, bestätigte auch folgender Versuch:

Reine Kieselsäure wurde aus Siliciumtetrachlorid durch Zersetzen mit Wasser hergestellt und im Exsikkator gewichtskonstant gemacht; der Wassergehalt betrug 7.54 %. Die Lösung dieses Präparates in 2 Mol. Natron (ungelöst blieb nur 0.3 %) ergab:

Leitfähigkeit von (SiO_2 + 2NaOH) bei 25°

v	32	64	128
μ	260.1	264.2	274.2

Diese Zahlen sind so aufserordentlich grofs, dafs sie nur dadurch zu erklären sind, dafs 1 Mol. Natron ($\mu_{32} = 216$) fast völlig unverbunden bleibt. KAHLENBERG und LINCOLN fanden kleinere Zahlen (Mol. Leitfähigkeit $\mu_{32} = 236$); da jedoch ihre Lauge bereits 18 Einheiten schlechter leitete ($\mu_{32} = 199$) als reines Natronhydrat und über den Ausschlufs von Kohlensäure keine Angaben gemacht werden, ist die Differenz sicher zum Teil auf Anwesenheit von Natriumkarbonat zurückzuführen. Jedenfalls mufs ich meine gröfseren Zahlen für richtiger halten.

Aluminiumhydrat in alkalischer Lösung.

Bekannt hierüber ist im wesentlichen folgendes:

1 At. Aluminium löst sich in 1 Mol. verdünnter Natronlauge auf,[1] auch lassen sich feste Alkalialuminate (K, Na)AlO_2 + XHO_2[2] isolieren. Die Lösung enthält nach kryoskopischen Bestimmungen Aluminate vom kleinsten Molekulargewicht; sie scheidet jedoch leicht ein Aluminiumhydrat von krystallinischer Form ab[3] — in Übereinstimmung mit dem allmählichen Sinken des Gefrierpunktes.

Ich beobachtete folgendes:

Reine Aluminiumfolie reagiert sehr heftig und unter Erhitzung mit konzentrierter, annähernd normaler Natronlauge und scheidet

[1] PRESCOTT, *Journ. Am. Chem. Soc.* **2**, 27; NOYES und WITHNEY, *Journ. phys. Chem.* **15**, 694; CAVASSI, *Gazz. chim.* **15**, 205.

[2] P. T. ALLEN u. H. F. ROGUS, *Journ.* **24**, 304.

[3] DITTE, *Compt. rend.* **116**, 183.

rasch ein anscheinend krystallinisches Hydrat ab, das weder durch Erhitzen, noch durch Verdünnen, noch durch Zusatz von mehr Natron noch selbst von verdünnter und konzentrierter Salzsäure wieder merklich in Lösung gebracht werden konnte. Bei gröſserer Verdünnung des Natrons (etwa v_8) wird die berechnete Menge Aluminium rasch und glatt gelöst. Zur Sicherheit wurde etwa 1 % des Metalles im Überschuſs angewandt, wobei natürlich ein geringer Rückstand blieb. In der genannten Verdünnung scheidet sich — natürlich immer bei Luftabschluſs — das Aluminiumhydrat erst nach vielen Tagen sichtbar ab; dennoch läſst sich diese eigentümliche Zersetzung in Thonerde und freies Natron elektrisch schon von Anfang verfolgen; es muſs also aus dem Natriumaluminat das Aluminiumhydrat zuerst in Form einer kolloïdalen Pseudolösung frei gemacht werden. Dies ergiebt sich sehr deutlich aus der

Leitfähigkeit von Mononatriumaluminat, ($Al(OH)_3 + 1 NaOH$).

Die nach obiger Vorschrift bereitete Lösung ergab nämlich ziemlich rasch zunehmende Werte bei v_8 und 25°:

Zeit:	0	24 Stden.	96 Stden.
μ:	62.1	97.0	109.6

obgleich sie immer noch völlig klar war. Die starke Zunahme der Leitfähigkeit kann natürlich nur durch Bildung von freiem Natron, also andererseits auch von freier Thonerde bedingt sein, zeigt also eine ziemlich rasch fortschreitende Hydrolyse an. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung wurde deshalb, um diese Zeitfehler zu eliminieren, jedesmal eine frisch hergestellte Lösung gemessen. So wurde gefunden:

Natriumaluminat bei 25°:

v	8	32	64	128	512
μ	62.1	70.4	—	73.0	78.0

Natriumaluminat ist danach zufolge des starken Wachstumes der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zwar recht stark und erwartungsgemäſs noch mehr hydrolysiert als Natriumborat; immerhin hält sich die Hydrolyse im Vergleich zu alkalischen Lösungen anderer Metallhydrate noch in mäſsigen Grenzen. Eine exakte Bestimmung der Hydrolyse durch Verseifungsgeschwindigkeit von Estern war natürlich wegen der oben nachgewiesenen, mit der Zeit

rasch zunehmenden Menge freien Natrons in einer Lösung von Natriumaluminat ausgeschlossen.

Durch Zufügung eines zweiten Moleküls Natron findet keine nachweisbare Salzbildung mehr statt, da die Leitfähigkeit fast additativ zunimmt. Denn die durch Lösen von 1 At. Aluminium in 2 Mol. Natron erhaltene Lösung ergab bei v_8 (bezogen auf Al) und 25°:

Leitfähigkeit:	$Al(OH)_3 + 2 NaOH : \mu = 260.8$	Zuwachs: $\mu = 198.7$
„	$Al(OH)_3 + 1 NaOH : \mu = 62.1$	$NaOH : \mu_8 = 199.0$

Dieser letztere Versuch beweist, dafs die Thonerde in wässeriger Lösung als „mehrbasische Säure“ ebensowenig fungieren kann, wie die Borsäure und Kieselsäure, bei denen dies wegen ihres stärker saueren Charakters immer noch eher zu erwarten wäre. Dies ist hervorzuheben, weil W. Herz[1] auch Aluminate von der Form $Al(ONa)_3$ in Lösung dadurch nachgewiesen haben will, dafs sich trockenes Aluminiumhydrat erst in 3 Mol. Natron auflöste. So lange jedoch Leitfähigkeitsbestimmungen nicht ausgeführt sind, ist dieser Schlufs nicht zwingend; vielmehr ist nach dem obigen Ergebnis anzunehmen, dafs die Alkalilöslichkeit der Thonerde beim Trocknen durch physikalische oder chemische Veränderung verringert worden ist. Die Existenz einer stärker sauren, also der gewöhnlichen Thonerde isomeren Form in alkalischer Lösung ist ganz unwahrscheinlich. Aluminiumhydrat fungiert also in wässeriger Lösung gegen Alkalien nur als einbasische, zudem recht schwache Säure.

Zinkhydrat in alkalischer Lösung.

Reines Zinkhydrat, das sowohl frei von Alkali und Kohlensäure, als auch frei von Säure ist, kann kaum dargestellt werden. Insbesondere wurde festgestellt, was auch Kuriloff[2] konstatierte, dafs ein durch berechnete Mengen Alkali aus Zinksulfatlösung ausgefälltes Hydrat selbst nach völligem Auswaschen bis zum Ausbleiben der Barytprobe im Filtrat noch erhebliche Mengen Säure als basisches Sulfat zurückhielt. Daher wurde hier — wie in allen nun folgenden Fällen — aus den in der Einleitung angegebenen Gründen so verfahren:

Das reine Metallsalz — hier also Zinksulfat — wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und eine konzentrierte Natronlauge von

[1] *Z. anorg. Chem.* 25, 155.

[2] *Chem. Centrlbl.* 1901, II, 1222.

bekanntem Gehalt aus einer Bürette unter Ausschlufs von Kohlensäure zugefügt, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag des Hydrats bei gutem Schütteln wieder klar gelöst hatte. Hierzu bedurfte es stets eines grofsen Überschusses von Natron. Hierbei wurde auch die eigentümliche, in der nachfolgenden Arbeit von J. Rubenbauer genauer studierte Beobachtung gemacht, dafs sich eine solche Lösung von Zinkhydrat in der gerade hinreichenden Menge Natron nur kurze Zeit klar hält, vielmehr sehr rasch anfängt, wieder Zinkhydrat auszuscheiden, und zwar nicht nur um so schneller, je geringer der Überschufs von Alkali ist, sondern auch nach Rubenbauer in eigentümlicher Abhängigkeit von der Konzentration. Dieses Zinkhydrat ist zwar durch Zusatz von konzentrierterer Natronlauge wieder in Lösung zu bringen, verhält sich also anders wie das aus Natriumaluminatlösungen spontan abgeschiedene alkaliunlösliche Aluminiumhydrat, ist aber doch entschieden indifferenter gegen Alkalien als das frisch aus sauren Zinklösungen gefällte Zinkhydrat und daher anscheinend im Stadium des Überganges in die nach Herz beim Trocknen gebildete „Modifikation" begriffen. Ein solches Zinkhydrat ist auch dichter als die voluminöse Fällung aus sauren Lösungen;[1] es setzt sich als feines, weifses Pulver am Boden des Gefäfses ab.

Eine aus 1 Mol. Zinksulfat und 9 Mol. Natron bereitete Lösung, also das System:

$$ZnSO_4 + 9\,NaOH = Na_2SO_4 + ZnO_2H_2 + 7\,NaOH$$

liefs sich einige Zeit klar halten und auf Leitfähigkeit untersuchen. Dieselbe besitzt bei hinreichender Verdünnung fast genau dieselbe spezifische Leitfähigkeit wie eine zinkfreie Vergleichslösung von ($Na_2SO_4 + 7\,NaOH$) unter denselben Bedingungen.

Da es sich hier nur um Vergleichszahlen und nicht um absolute Werte handeln konnte, wurde stets nur die direkt aus der Gleichung $\lambda = \frac{k.a}{b.w}$ berechnete spezifische Leitfähigkeit λ solcher Systeme bei 25° und der Verdünnung v verglichen. Die Verdünnung bezieht sich überall auf die einem Schwermetallatom entsprechende Gramm-Menge in Litern.

[1] Schon van Bemmelen konstatierte (*Journ. prakt. Chem.* **23**, 392), dafs dieser dichtere Zustand das Bindevermögen für Alkali verringert.

v	Na_2SO_4, ZnO_2H_2, 7NaOH	Na_2SO_4, 7NaOH
200	$\lambda_1 = 7.37$	$\lambda_1 = 7.33$
	$\lambda_2 = 7.38$	$\lambda_2 = 7.37$
400	$\lambda = 3.75$	$\lambda = 3.75$
800	$\lambda = 1.94$	$\lambda = 1.93.$

Wie man sieht, ist bei dieser grofsen Verdünnung die Leitfähigkeit beider Systeme fast gleich, also eine nennenswerte Salzbildung in der zinkhaltigen Lösung überhaupt nicht vorhanden.

Bei etwas gröfserer Konzentration (v_{50}) scheidet sich das Zinkhydrat aus der anfangs klaren Lösung so rasch ab, dafs sehr schnell gemessen werden mufste. Zwei derartige, von einander unabhängig aus reinem Zinkacetat bereitete Lösungen von $ZnAc_2 + 10NaOH = 2NaAc + ZnO_2H_2$, 8NaOH wurden mit einer entsprechenden zinkfreien Lösung bei 25° verglichen:

v	2NaAc, ZnO_2H_2, 8NaOH	2NaAc, 8NaOH
50	$\lambda_1 = 31.14$	$\lambda = 33.81$
	$\lambda_2 = 30.82$	

Anfangs ist also noch eine erhebliche Differenz der Leitfähigkeit vorhanden; doch nimmt die Leitfähigkeit der zinkhaltigen Lösungen unter Abscheidung von Zinkhydrat sehr rasch zu, erreicht schliefslich fast den Wert der zinkfreien Lösung und enthält, wenn man sie vor Kohlensäureabsorption schützt, alsdann nur noch eine sehr gerine Menge Zinkhydrat gelöst:

2NaAc, ZnO_2H_2, 8NaOH	8 Min.	12 Min.	1 St.	20 St.	30 St.
λ_1	31.14	—	—	33.48	33.50
λ_2	30.82	31.20	32.48	33.48	33.53

Die rapide Rückbildung von Zinkhydrat macht es sehr zweifelhaft, ob die geringere Anfangsleitfähigkeit im wesentlichen überhaupt auf Bildung von Zinkat zurückzuführen ist, zumal diese vermeintliche Salzbildung bei gröfserer Verdünnung fast gleich Null wird. Viel wahrscheinlicher dürfte die geringere Leitfähigkeit in konzentrierter Lösung im wesentlichen durch die Zustandsänderung der Lösung durch kolloidal gelöstes Zinkhydrat hervorgerufen worden sein, welch letzteres die Ionenbeweglichkeit und damit die Leitfähigkeit ebenso herabmindern wird, wie dies nach Kohlrausch[1]

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 773.

in konzentrierterer Natriumsilikatlösung durch das kolloïdal gelöste Kieselsäurehydrat bewirkt wird.

Genau diesem elektrochemisch ermittelten Resultat entsprechend verhält sich die obige Lösung von Zinkhydrat in Natron auch chemisch wie eine Pseudolösung: nicht nur beim Erhitzen, sondern auch schon durch Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur wird das Zinkhydrat sofort, und schliefslich fast quantitativ gefällt; in der obigen ersten Lösung, die zur Leitfähigkeitsbestimmung gedient hatte, war nach einigen Stunden zufolge der Analyse 99 %, also so gut wie alles ursprünglich gelöste Zinkhydrat wieder freiwillig als direkter Niederschlag abgesetzt worden.

Auch auf einem dritten Wege wird man zu denselbem Resultat geführt, nämlich durch Untersuchung der

Verseifungsgeschwindigkeit alkalischer Zinklösungen.

Eine Lösung von 1 Mol. Zinksulfat und 12 Mol. Natron (um gleiche Verhältnisse wie bei den später folgenden alkalischen Bleilösungen zu haben) wurden bei v_{100} (bezogen auf 1 Atom Zink) gebracht und bei 15° und 0.88 g Äthylacetat versetzt. Dieses System ($Na_2SO_4 + ZnO_2H_2 + 10 NaOH$) wurde mit einer entsprechenden Lösung von ($Na_2SO_4 + 10 NaOH$) + 0.88 g Äthylacetat verglichen. Um die Zeitfehler bei der Titration durch rasche Beseitigung der Hydroxylionen möglichst einzuschränken, wurden aliquote Mengen (je 10 ccm) der Zinklösung mit der Pipette in überschüssige verdünnte Schwefelsäure einfliefsen gelassen und nach Zusatz von Lackmus mit $^1/_{20}$ norm. Natron bis zur Rötung zurücktitriert. Mit der Zeit wurde wegen zunehmender Menge des Natriumacetats der Farbenumschlag etwas unscharf.

Der Verlauf der Verseifung läfst sich nur durch die nach bestimmten Zeiten noch vorhandenen Mengen von Natron verfolgen; doch beginnt sich in der zinkhaltigen Lösung äufserst schnell Zinkhydrat abzuscheiden.

I. $Na_2SO_4 + ZnO_2H_2 + 10 NaOH$ + 0.88 Ester.

Minuten:	0.5	2	5	6.5	8.5	11	17.5	23
ccm NaOH:	8.8	6.0	3.7	3.2	2.9	2.4	1.9	1.5

II. $Na_2SO_4 + 10 NaOH$ + 0.88 Ester.

Minuten:	0.5	2	4	6	8	14	20	30
ccm NaOH:	8.9	6.2	4.4	3.5	2.8	2.0	1.5	1.1

Wie man sieht, verläuft die Verseifung in der zinkhydrathaltigen Alkalilösung nicht langsamer, als in der zinkfreien. Dies zeigt, in Übereinstimmung mit der Leitfähigkeit, dafs selbst bei dem grofsen Überschusse von Alkali nur eine sehr geringe Menge Natron mit dem Zinkhydrat zu einem Zinkat zusammengetreten sein kann.

Alle Versuchsmethoden führen also übereinstimmend zu dem Resultate: Zinkhydrat ist eine überaus schwache Säure, die in mittleren Konzentrationen selbst bei Überschufs von Alkali höchstens sehr geringe Mengen von Zinkat enthalten kann und wahrscheinlich vorwiegend eine Pseudolösung von kolloïdalem Zinkhydrat bildet.

Diese Befunde bezw. die obigen Leitfähigkeitsbestimmungen stehen in gewissem Widerspruche zu den Versuchen Carraras,[1] wonach eine alkalische Zinkhydratlösung eine so erheblich kleinere Leitfähigkeit besitzen soll, als die entsprechende freie Natronlauge, dafs sogar auf die Existenz von Zinkaten von der Formel $Zn(ONa)_2$, also auf die Existenz einer „zweibasischen Zinksäure“ in Lösung geschlossen wird.

Da jedoch Carrara seine Flüssigkeiten einfach durch Lösen eines vorher gefällten Zinkhydrats in Alkalibereitet hat, ein solches Hydroxyd aber nach meinem und Kubilow's Versuchen stets entweder Schwefelsäure zurückhält oder Alkali bindet, da ferner über den Ausschlufs von Kohlensäure keine Angaben gemacht werden, so ist die niedrige Leitfähigkeit sicher zum gröfsten Teil nur der Salzbildung des Natrons mit Schwefel- bezw. Kohlensäure, nicht aber mit Zinkhydrat zuzuschreiben. Eine nach Carrara's Verfahren dargestellte Lösung ergab z. B. ähnliche Werte, enthielt aber, wie leicht nachgewiesen werden konnte, merkliche Mengen Schwefelsäure. Für die Annahme, dafs das Zinkhydrat in wässeriger Lösung Zinkate von der Formel $Zn(ONa)_2$, also Ionen von der Form ZnO_2'' bilden und als zweibasische Säure reagieren könne, spricht also keine experimentell begründete Thatsache, — im Gegenteile wird ein so minimal saures Hydrat schwerlich 2 Mol. Alkali binden, wenn selbst die Kieselsäure hierzu in wässeriger Lösung nicht fähig ist.

Dies schliefst natürlich nicht aus, wie zur Vermeidung von Mifsverständnissen hinzugefügt werde, dafs in sehr stark konzentrierten und äufserst alkalischen Lösungen doch Zinkate, namentlich im undissoziierten Zustande nachweisbar sein könnten. Dies folgt

---

[1] *Gazz. chim.* **30**, II, 35.

schon indirekt aus der Existenz fester Zinkate von den Formeln $Zn{OH \atop ONa} + 3H_2O$[1] und $Zn_3O_5Na_2 + 18H_2O$[2]$(= 3ZnO, Na_2O, 18H_2O)$, die freilich nicht nur durch Wasser, sondern schon durch Alkohol unter Abscheidung des gesamten Zinkhydrats zersetzt werden, also dadurch wieder die ungemeine Schwäche der „Zinksäure" illustrieren. Aber auch im festen Zustande ist gerade das CARRARA'sche Zinkat der angeblich zweibasischen Zinksäure ZnO_2Na_2 nicht bekannt, obgleich es doch, wenn es gelöst existierte, wohl auch im festen Zustande existieren sollte.

Berylliumhydrat in alkalischer Lösung.

Eine aus reinem Sulfat gefällte Beryllerde bedarf zwar ungefähr eines ebenso grofsen Überschusses von Natronlauge, um eine klare Lösung zu geben. Eine solche Beryllatlösung von $1BeO_2H_2$ in $8NaOH$ erweist sich jedoch schon durch qualitative Versuche erheblich beständiger, als eine entsprechende Zinklösung. Sie scheidet bei gewöhnlicher Temperatur niemals spontan wieder Beryllerde ab (während die Zinklösung schliefslich fast alles Zinkhydrat fallen läfst); erst beim Kochen entsteht eine Trübung, die sich bei Anwesenheit von Kochsalzlösung noch vermehrt, aber nie auch nur annähernd zu einer quantitativen Fällung wird. Dementsprechend bleibt auch die Leitfähigkeit alkalischer Berylliumlösungen selbst nach vielen Tagen fast konstant, während die der Zinklösungen rasch zunimmt.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigten ebenfalls die etwas gröfsere Tendenz der Beryllerde zur Salzbildung. Zuerst wurde aus 1 Mol. Beryllsulfat und 10 Mol. Natron eine klare Lösung des Systems $BeSO_4 + 10NaOH = Na_2SO_4 + BeO_2H_2$, $8NaOH$ bereitet und mit der gleichvolumigen Lösung von $Na_2SO_4 + 8NaOH$ verglichen:

v	Na_2SO_4, BeO_2H_2, $8NaOH$	Na_2SO_4, $8NaOH$
100	$\lambda = 17.20$	17.90
200	9.16	9.22
400	4.68	4.73

Auch ein System $BeAc_2 + 10NaOH = 2NaAc + BeO_2H_2 + 8NaOH$ wurde zum Vergleich mit den entsprechenden Lösungen

---

[1] FÖRSTER und GÜNTHER, *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 302.

[2] A. M. COMEY u. LORING JACKSON, *Am. Journ.* **11**, 145.

aus Zink- sowie aus Bleiacetat untersucht. Die Beryllacetatlösung wurde aus Berylliumsulfat und Baryumacetat gewonnen; ein aliquoter Teil der Lösung wurde nach dem Absitzen vom Baryumsulfat abgegossen, mit einer Lösung von 10 Mol. Natron versetzt und bei 25° gemessen.

v	2NaAc, BeO_2H_2, 8NaOH	2NaAc, 8NaOH
50	$\lambda = 32.40$	33.81
100	17.02	17.64
200	8.80	9.06

Sowohl die aus Berylliumsulfat als auch die aus Berylliumacetat gewonnenen Lösungen zeigen also im Vergleich mit den entsprechenden berylliumfreien Flüssigkeiten eine gewisse, obgleich nicht bedeutende Salzbildung, die auch bei höheren Verdünnungen dann noch erkennbar ist, wenn eine zinkhaltige Lösung ebensogut leitet wie eine zinkfreie. Der Umfang der Salzbildung in der Berylliumlösung liefs sich folgendermafsen annähernd schätzen: unter der Voraussetzung vollkommener Umsetzung von Berylliumhydrat und Natron zu einem Natriumberyllat BeO_2HNa wäre das obige System 2NaAc, BeO_2H_2, 8NaOH zu betrachten als 2NaAc, BeO_2HNa, 7NaOH und an Leitfähigkeit zu vergleichen mit Systemen 2NaAc, NaX, 7NaOH, die durch Zusatz von einem Molekül verschiedener Säuren zu dem System 2NaAc, 8NaOH hergestellt wurden. Hierzu wurden Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure gewählt, und folgende spezifischen Leitfähigkeiten bei v_{50} (bezogen auf 1 Mol. NaX) erhalten:

2NaAc, 1Na-Acetat, 7NaOH: $\lambda_{50} = 31.0$
2NaAc, 1Na-Formiat, 7NaOH: $\lambda_{50} = 31.4$
2NaAc, 1Na-Chlorid, 7NaOH: $\lambda_{50} = 31.5$

Diese Werte sind, wohl wegen der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der drei Anionen ($C_2H_3O_2$, CH_2O_2H, Cl) etwas verschieden; sie zeigen aber dennoch deutlich: bei vollkommener Salzbildung im System 2NaAc, 8NaOH, HX geht die spezifische Leitfähigkeit des Systems 2NaAc, 8NaOH bei v_{50} von 33.8 auf etwas über 31.0 zurück. Da nun das System 2NaAc, 8NaOH, BeO_2H_2 bei v_{50} eine spezifische Leitfähigkeit von 32.4 zeigt, so ist etwa zur Hälfte Salzbildung eingetreten: rund 50% des gelösten Berylliumhydrats sind als wirkliches Natriumberyllat vorhanden, die übrige

Hälfte dürfte unverbunden, also wohl gleich dem Zinkhydrat kolloïdal gelöst sein. Jedenfalls fungiert Beryllerde also zwar wie Zinkhydrat als eine sehr schwache Säure; immerhin ist erstere doch merklich stärker als letzteres. Dies entspricht insofern auch dem bisher bekannten elektrochemischen Charakter der beiden im periodischen System zusammengehörigen Metalle, als die Säuresalze des Berylliums stärker hydrolysiert sind als die des Zinks;[1] wie also das Kation Be etwas negativer ist als das Kation Zn, so bildet es auch ein Anion, das ebenfalls etwas negativer ist als das des Zinks.

Stannohydrat in alkalischer Lösung.

Aus Lösungen von Zinnhydroxydul in Kali scheidet sich nach Ditte[2] leicht Zinnoxydul in schwarzblauen Blättchen, aus äufserst konzentrierten, sogar vorwiegend metallisches Zinn ab. Unter den folgenden Versuchsbedingungen wurde diese störende Reaktion vermieden.

Reines Zinnchlorür wurde durch Lösen des Metalles in Salzsäure bei Anwesenheit von Platinschnitzeln unter Luftabschlufs gelöst, eingedampft und schliefslich im Vakuum zur Trockne und Gewichtskonstanz gebracht; die Reinheit wurde jodometrisch und durch Vergleich des Jodtiters mit dem Chlorgehalt (wodurch ein allfälliger Wassergehalt angezeigt worden wäre) nachgewiesen. Danach war das Zinnchlorür 99—99.5 $^0/_0$ig, also fast absolut rein.

Alkalische Lösungen des zweiwertigen Zinns absorbieren noch viel rapider Sauerstoff als saure, wie durch sehr raschen Rückgang des Jodtiters der mit Luft in Berührung gekommenen Lösungen nach dem Ansäuren verfolgt werden konnte. Deshalb wurden alle Versuche in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen; trotzdem war bei der Unmöglichkeit, den Luftzutritt z. B. bei den Titrationen völlig auszuschliefsen, eine partielle Oxydation unvermeidlich. Jede Versuchslösung wurde nach Ausführung der Messung titriert und hierbei im Mittel noch 80—85 $^0/_0$ unverändertes Zinnoxydul gefunden.

Ein Molekül Zinnchlorür giebt mit etwa 8 Mol. Natron bei gewöhnlicher Temperatur eine klare Lösung, die bei Anwendung von Normalflüssigkeiten weder beim Stehen, noch beim Kochen, noch beim Verdünnen Zinnoxydul oder Zinn abscheidet, also viel beständiger ist als eine Zinklösung.

---

[1] H. Ley, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 193.

[2] *Compt. rend.* **94**, 792. 864.

Für die Leitfähigkeitsbestimmungen wurde anfangs aus einer abgewogenen Menge von festem Zinnchlorür mit 0.97-norm. Natronlauge eine Lösung hergestellt von:

$$SnCl_2 + 8NaOH = 2NaCl + SnO_2H_2 + 6NaOH$$

hierauf auf v 196 (bezogen auf den Zinngehalt) verdünnt und mit einer zinnfreien Lösung ($2NaCl + 6NaOH$) verglichen:

v	$2NaCl, SnO_2H_2, 6NaOH$	$2NaCl, 6NaOH$
196	$\lambda = 6.38$	$\lambda = 7.47$
1960	0.61	0.74

Die zinnoxydulhaltigen Lösungen leiten also erheblich schlechter als die zinnfreien, die Differenz beträgt 17 % bezw. 19 %; Stannohydrat fungiert also, besonders im Vergleich mit Zinkhydrat, als eine ausgesprochene Säure.

Dementsprechend gelang es auch beim Zinn (im Gegensatz zum Zink) unter gewissen Bedingungen fast klare Lösungen von 1 Mol. Metallhydrat in nur 2 Mol. Natron herzustellen unter folgenden Bedingungen:

Man versetzt 1 ccm einer Normal-Zinnchloridlösung auf Eis mit 4 ccm Normal-Natronlauge in einem Meſskolben von 100 ccm, füllt sodann mit vorher aufgekochtem, in einer Stickstoffatmosphäre wieder erkaltetem Leitfähigkeitswasser auf und erhitzt bis zur Lösung, wobei die Oxydation thunlichst durch ein auf den Kolben aufgesetztes Bunsenventil vermieden wird. In völlig oxydfreien Proben schied sich hierbei öfters schwarzes krystallinisches Zinnoxydul bezw. metallisches Zinn ab; die meisten Flüssigkeiten wurden und blieben aber — bis auf eine geringe Trübung — klar; ihr Gehalt an unoxydiertem Stannohydrat war zufolge der jedesmal angestellten Jodtitration trotz möglichstem Schutz vor Sauerstoffaufnahme gegen Ende der Versuchsreihen doch stets etwas — bis zu etwa 8 % — zurückgegangen, wobei jedoch das Defizit gröſstenteils auf Oxydation während des Titrierens kommen wird.[1]

Die spezifische Leitfähigkeit dieses Systems

$$SnCl_2 + 4NaOH = 2NaCl + SnO_2H_2 + 2NaOH$$

---

[1] Zur Titration wurden meist je 10 ccm mittels einer Pipette unter angesäuerter Jod-Jodkaliumlösung ausflieſsen gelassen und dann mit Thiosulfat zurückgemessen.

wurde bei v_{100} mit der Leitfähigkeit einen Mischung von

$$2NaCl + 2NaOH$$

bei gleicher Verdünnung verglichen.

v	$2NaCl, SnO_2H_2, 2NaOH$	$2NaCl, 2NaOH$
100	$\lambda = 4.66$	$\lambda = 6.31$
200	$\lambda = 2.36$	$\lambda = 3.19$
400	$\lambda = 1.18$	$\lambda = 1.61$
1000	$\lambda = 0.47$	$\lambda = 0.65$.

Auch diese Zahlen zeigen, dafs selbst bei relativ geringem Überschufs von Natron verhältnismäfsig viel Natriumstannit vorhanden ist.

Die **Verseifung** von Äthylacetat durch alkalische Stannohydratlösung wurde ebenfalls mit dem System ($SnCl_2 + 4NaOH = 2NaCl + SnO_2H_2 + 2NaOH$) ausgeführt und mit einer Lösung von ($2NaCl + 2NaOH$) verglichen.

Das noch vorhandene Natron wurde mit $^1/_{100}$-normal. Schwefelsäure und p-Nitrophenol als Indikator bestimmt. Ein Vorversuch ergab, dafs sich Zinnoxydulnatron hierbei fast wie freies Natron titrieren läfst, obgleich das ausgefallene Hydrat schwach sauer gegen Lackmus reagierte. Die Menge des nach bestimmten Zeiten noch titrierbaren (also noch nicht in Acetat übergegangenen Natrons ist in Kubikcentimeter angegeben. Der theoretische Anfangstiter wäre also, wenn die Verseifung noch gleich Null wäre, 20 ccm.

I. $2NaCl, SnO_2H_2, 2NaOH + 0.176$ Ester bei 15° und v_{100}.

Minuten:	1	3	5	10	15	21.5	35	45	60	110
ccm NaOH:	17.7	16.1	14.5	12.0	10.5	8.8	7.4	6.8	6.3	4.6

II. $2NaCl, 2NaOH + 0.176$ Ester bei 15° und v_{100}.

Minuten:	1	3	5.5	10	15.5	20	35	45	60	110
ccm NaOH:	19.3	17.9	16.8	15.7	14.5	14.0	13.6	11.8	11.5	8.8

Wie der Vergleich zeigt, ist in der zinnhaltigen Lösung stets erheblich mehr titrierbares Natron vorhanden als in der zinnfreien Lösung; die Verseifung verläuft bei Anwesenheit von Stannohydrat viel langsamer; es ist also eine erhebliche Menge von Natron als Stannit gefunden. Diese Flüssigkeit begann übrigens nach etwa

30 Minuten Zinnhydroxydul abzuscheiden; von da ab erfolgte auch die Verseifung in dem dadurch inhomogen gewordenen System rascher; bei graphischer Darstellung des Reaktionsverlaufes sieht man deutlich, dafs die Kurve an diesem Punkte einen Knick zeigt. Die währenddem verlaufende unvermeidliche Oxydation des Stannits zu Stanat betrug zufolge der Titration mit Jodlösung nach 30 Minuten etwa 4 %, bei der letzten Messung (110 Minuten) etwa 9—10 % der Gesamtmenge.

Die gröfsere Beständigkeit der Alkalistannite gegenüber den Zinkaten zeigt sich auch darin, dafs sich eine Lösung ($SnCl_2$ + 4 Mol. NaOH), die nach dem Erhitzen unter Luftabschlufs nur noch schwach opaleszierte, bei v_{100} (bezogen auf 1 Atom Sn) durch Zusatz von $^1/_2$ Mol. = 5 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl nur schwach getrübt wurde und erst nach Zusatz von noch einigen Kubikcentimetern Säure, also als System $SnCl_2 + 3^1/_4 NaOH$ einen merklichen Niederschlag absetzte. Daraus geht hervor, dafs Alkalistannite in der Lösung (SnO_2H_2 + 2NaOH) selbst bei einem noch geringeren Überschufs als von Natron existieren, also dafs sie wohl der empirischen Formel $SnO_2H \cdot Na$ entsprechen. Eine solche Lösung enthielt zufolge der Titration nach diesen Versuchen noch 87 % Stannit; der Rest von 13 % war in Stannat übergegangen, gröfstenteils aber wohl erst durch die während des Titrierens unvermeidliche Oxydation an der Luft, so dafs in der ursprünglichen Alkalilösung wohl noch mehr Stannit vorhanden war, als der Titrationsversuch ergab. Aus alledem ergiebt sich übereinstimmend:

Stannohydrat ist zwar eine schwache, aber doch eine unvergleichlich stärkere Säure als Zinkhydrat und auch als Beryllhydrat, da die alkalischen Zinnoxydullösungen weder beim Stehen noch beim Kochen, wie die Zinkate, zersetzt werden und zufolge der Leitfähigkeits- und Verseifungsversuche in erheblicher Menge Alkali-Stannite enthalten, während Alkali-Zinkate in Lösung kaum bestehen.

Bleihydrat in alkalischer Lösung.

Alkalische Bleilösungen bedürfen zwar, um klar zu werden, eines ähnlich grofsen Überschusses von Alkali, wie Beryll- oder Zinklösungen, und werden auch durch Zusatz von Säure sehr rasch trübe, so dafs alkaliärmere Bleilösungen nicht wie solche von Zinnoxydul hergestellt werden konnten. Trotzdem verhalten sich solche Bleilösungen qualitativ und quantitativ vielmehr wie Zinnlösungen und nicht wie

Zinklösungen. Denn die einmal geklärten alkalischen Bleilösungen sind relativ recht beständig; sie koagulieren nicht wie die Zinklösungen beim Erhitzen und scheiden bei gewöhnlicher Temperatur nur äuſserst langsam eine sehr geringe Menge eines dichten Pulvers aus; die von DITTE[1] beobachtete Abscheidung eines mehr oder minder anhydrisierten Bleihydrats gilt nur für Lösungen in sehr konzentrierter Lauge und entspricht dem Verhalten entsprechend konzentrierter Alkalistannitlösungen ist aber bei genügender Verdünnung zu vernachlässigen.

Verwendet man Bleinitrat als Ausgangsmaterial, so erhält man sowohl bei 0° als auch bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Zusatz von 11 Mol. Natron und anhaltendem Erwärmen eine fast klare Lösung, wobei die letzten Anteile, wohl weil sie ein stark basisches Salz sein dürften,[2] auffallend langsam verschwanden. Zur Leitfähigkeit wurde das System $Pb(NO_3)_2 + 11 NaOH = 2 NaNO_3 + PbO_2H_2 + 9 NaOH$ bei starker Verdünnung (v bezogen auf 1 Atom Pb) gemessen und mit dem System $2 NaNO_3 + 9 NaOH$ verglichen:

v	$2 NaNO_3$, PbO_2H_2, $9 NaOH$	$2 NaNO_3$, $9 NaOH$
200	$\lambda = 9.80$	$\lambda = 10.62$
400	$\lambda = 4.99$	$\lambda = 5.35$
800	$\lambda = 2.53$	$\lambda = 2.76$.

Schon diese Lösungen zeigen eine erhebliche Salzbildung an; sie ist zwar geringer als die von Zinnoxydullösungen, aber weit erheblicher als die von Zinklösungen, und wird auch, wie die der Zinnlösungen bei groſser Verdünnung nicht aufgehoben.

Noch deutlicher zeigen sich diese Erscheinungen, wenn man vom Bleiacetat ausgeht, da man hier (wohl weil aus Acetatlösungen kein basisches Salz, sondern reines Bleihydrat gefällt wird) zur Lösung des Niederschlags einen geringeren Überschuſs von Natron braucht. Die Systeme $PbAc_2 + 10 NaOH = 2 NaAc + PbO_2H_2 + 8 NaOH$ wurden sowohl aus wasserhaltigem als auch aus wasserfreiem Bleizucker dargestellt (Lösung I und Lösung II).

v	$2 NaAc$, PbO_2H_2, $8 NaOH$		$2 NaAc$, $8 NaOH$
50	I. $\lambda = 31.63$	II. $\lambda = 31.90$	$\lambda = 33.81$
100	$\lambda = 16.45$	$\lambda = 16.32$	$\lambda = 17.64$
200	$\lambda = 8.59$	$\lambda = 8.50$	$\lambda = 9.06$

[1] *Compt. rend.* **94**, 1310.

[2] Vergl. die Notiz von RUBENHAUER in der folgenden Arbeit.

Der Umfang der Salzbildung tritt erst ähnlich den schon beim Beryllium angeführten Versuchsergebnissen durch Vergleich mit solchen Lösungen ins rechte Licht, die an Stelle der „Plumbosäure“ eine wirkliche echte Säure enthalten, also mit Systemen der Zusammensetzung (2NaAc, HX, 8NaOH = 2NaAc, NaX, 7NaOH). Man ersieht dadurch insbesondere, dafs eine Lösung, die 1 Mol. Ameisensäure statt 1 Mol. Bleihydrat enthält, ceteris paribus eine nur wenig geringere Leitfähigkeit besitzt.

2NaAc, PbO_2H_2, 8NaOH bei v_{50} : $\lambda = 31.4$,
„ CO_2H_2, „ „ „ : $\lambda = 31.8$ (Mittel).

Da nun im letzteren System bekanntlich gar keine Hydrolyse, sondern vollkommene Umsetzung in Natriumformiat vorhanden ist, so folgt aus der gleichen Leitfähigkeit der Bleilösung der wichtige Schlufs: In alkalischen Blei- (und somit auch in alkalischen Zinnoxydullösungen) ist die weitaus gröfste Menge als nicht hydrolysiertes Alkaliplumbit bezw. Alkalistannit enthalten; Lösungen mit einigermafsen beträchtlicher Hydrolyse kann man anscheinend deshalb nicht herstellen, weil das hierdurch erzeugte Bleihydrat wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit sehr rasch aus dem System herausfällt. Der grofse Überschufs von Alkali, der zur völligen Lösung bezw. zum völligen Gelösthalten des Bleihydrats nötig ist, dient also dazu, die Hydrolyse so weit zurückzudrängen, dafs das noch vorhandene freie Bleihydrat gerade noch gelöst bleiben kann. Wenn alkalische Zinnoxydullösungen einen viel geringeren Alkaliüberschufs erfordern, so liegt dies nicht nur daran, dafs Stannohydrat stärker sauer sein dürfte als Bleihydrat, sondern auch daran, dafs es relativ leichter in Wasser löslich ist.

Die Verseifungsgeschwindigkeit alkalischer Bleilösungen gegenüber Äthylacetat — verwandt wurde ein System $Pb(NO_3)_2 + 12NaOH = 2NaNO_3 + PbO_2H_2 + 10NaOH$ — war, in scheinbarem Widerspruch zu dem Leitfähigkeitsrückgang, fast gleich grofs wie die einer entsprechenden bleifreien Lösung von $2NaNO_3 + 10NaOH$, so dafs die Versuchsergebnisse nicht angeführt zu werden brauchen. Die Erklärung hierfür liegt darin, dafs nach Zusatz des Äthylacetats fast augenblicklich und in rasch zunehmender Menge Bleihydrat auszufallen beginnt. Solche inhomogen werdende Systeme bewirken aber durch Ausscheidung des alkalibildenden Hydrats, wie bei alkalischen Stannolösungen direkt nachgewiesen wurde, eine erheb-

liche Steigerung der Verseifungsgeschwindigkeit; denn eine solche Zinnlösung, die so lange langsamer verseifte, als sie noch klar war, näherte sich vom Momente der Trübung an ziemlich rasch in ihrer Wirkung der entsprechenden zinnfreien Lauge.

Alkalische Bleilösungen zeigen jedenfalls durch ihre Leitfähigkeit deutlich an, dafs in ihnen eine erhebliche Menge Natron als Plumbit gebunden ist. Diese Menge ist zwar wohl geringer als beim Zinn, jedoch viel bedeutender als beim Zink und auch beim Beryllium. Bleihydrat PbO_2H_2 steht also, als Säure betrachtet, dem Zinnhydrat SnO_2H_2 näher als dem Zinkhydrat ZnO_2H_2 und dem Berylliumhydrat BeO_2H_4, entsprechend der Stellung der Metalle im periodischen System.

Dieser Unterschied scheint um so auffallender zu sein, als die Zinksalze und Bleisalze mit Mineralsäure fast denselben sehr geringen Grad von Hydrolyse zeigen[1] und die Berylliumsalze sogar stärker hydrolysiert sind als die entsprechenden Bleisalze.[2] Denn da Zn'' und Pb'' etwa gleich starke positive Kationen sind, sollte man erwarten, dafs auch die Anionen aus beiden Metallen etwa gleich schwach negativ wären. Ferner, da die Berylliumkationen schwächer positiv, also negativer sind als die Bleikationen, sollten die Berylliumanionen negativer sein als die Bleianionen. Da aber die Bleianionen etwas stärker sind als die Zink- und sogar erheblich stärker als die Berylliumanionen, so wird man versucht, diesen Widerspruch, d. i. den anscheinend zu stark negativen Charakter der Bleianionen, ganz ähnlich der Bildung von Syndiazoanionen aus Diazoniumkationen, auf eine intramolekulare Veränderung zurückzuführen, die in alkalischen Bleilösungen, nicht aber in alkalischen Zink- und Berylliumlösungen auftritt. Nun ist zwar Konstitution der Zink- und Berylliumkationen ziemlich eindeutig: wenn man von Polymerisation absieht, zu deren Annahme kein Grund vorliegt, können dieselben bei der strengen Zweiwertigkeit beider Metalle und dem Nachweise, dafs sie in Lösung nicht 2 Atome Natrium fixieren — nur folgendermafsen konstituiert sein: $Be{<}^{OH}_{O}$ und $Zn{<}^{OH}_{O}$. Anders beim Blei und beim Zink, welche zu den im Maximum vierwertigen Metallen gehören und sich dementsprechend gerade in alkalischer Lösung besonders leicht zu Zinnsäure und sogen. Bleisuperoxyd (Bleisäure) oxydieren.

---

[1] H. Ley, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2194.

[2] H. Ley, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 193.

Meines Erachtens spricht nun alles für die Annahme, dafs in der alkalischen Lösung von Zinnoxydul und Bleioxyd zinn-ameisensaure und blei-ameisensaure Salze $Sn\begin{cases} H \\ =O \\ ONa \end{cases}$ und $Pb\begin{cases} H \\ =O \\ ONa \end{cases}$, also nicht Stannite $Sn<^{OH}_{ONa}$ und Plumbite $Pb<^{OH}_{ONa}$ vorhanden sind, dafs also diese Metalle beim Übergang in alkalische Lösung vierwertig werden.

Die Anionen des Bleis und Zinns SnO_2H und PbO_2H werden danach nicht durch einfachen Zutritt von Sauerstoff und Hydroxyl an das Metall gebildet wie beim Zink und Beryllium, sondern sie entstehen unter einer mit Valenzwechsel verbundenen intramolekularen Umlagerung

$$(Pb, Sn)<^{OH}_{O} \longrightarrow (Pb, Sn)\begin{cases} H \\ =O \\ O \end{cases}$$

die der Umlagerung von Diazonium in Syndiazo im Prinzip vergleichbar ist. Hierdurch erscheint der elektrochemische Widerspruch in beiden Fällen auf dieselbe Weise gelöst: in den alkalischen Lösungen von Zinn und Blei sind — im Gegensatz zu den Zink- und Berylliumlösungen — Säuren (bezw. Anionen) von veränderter Konstitution und deshalb stärker negativem Charakter vorhanden.

Dafs das Zinn, als dem Kohlenstoff relativ näher stehend, auch leichter in den Ameisensäurezustand übergeht, also in gröfserem Umfange Formiate bildet, als das Blei mit dem höchsten Atomgewicht, entspricht durchaus der geringeren Stabilität der übrigen anorganischen vierwertigen Bleiverbindungen gegenüber den vierwertigen Zinnverbindungen.

Die Annahme des Ameisensäuretypus in den Alkalilösungen dieser metallischen Untergruppe der Homologen des Kohlenstoffs wird ferner durch das Verhalten des Germaniums, welches bekanntlich das Verbindungsglied vom Silicium zum Zinn bildet, gestützt.

Die Neigung zur Vierwertigkeit ist, wie aus Winkler's Untersuchungen hervorgeht, hier noch mehr gesteigert als beim Zinn, so dafs Germaniumoxydulverbindungen kaum bekannt sind und statt des Germaniumchlorürs $GeCl_2$ dessen Salzsäure-Additionsprodukt mit vierwertigem Metall, das Germaniumchloroform $GeCl_3H$ auftritt, in

welchem der Ameisesäuretypus dieser Gruppe realisiert und isoliert ist. Besonders reizvoll erschien unter diesen Umständen die Untersuchung von

Germanium (Oxydul) in alkalischer Lösung.

Ermöglicht wurden diese Versuche bei der Schwierigkeit, das kostbare Ausgangsmaterial zu beschaffen, nur durch ein wohl einzig dastehendes, nicht genug zu verdankendes Entgegenkommen von Herrn Clemens Winkler, der auf meine Anfrage hin, da er selbst keine Germaniumpräparate mehr besafs, fast das ganze noch vorhandene arggrodithaltige Material unter seiner persönlichen Leitung auf Germanium verarbeiten liefs und mir zwei Kügelchen reinen Germaniumchloroforms, deren jedes reichlich 0.5 g Substanz enthielt, zur Verfügung stellte. Mit diesen, an sich freilich geringen Mengen sind die folgenden Versuche angestellt worden, die natürlich unter diesen Umständen — trotz Anwendung gröfster Sorgfalt — nicht Anspruch auf sehr grofse Genauigkeit haben können, zumal einige störende Begleiterscheinungen und Fehlerquellen nicht beseitigt werden konnten. Die Überführung von Germaniumchloroform in alkalische Lösung wurde wegen deren aufserordentlichen Neigung, sich zu oxydieren, unter peinlichstem Ausschlufs von Luft (Stickstoffatmosphäre, Anwendung von ausgekochtem, unter Stickstoff erkaltetem Wasser bezw. Natron) vorgenommen. Hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht: Sobald nach Zertrümmerung des Kügleins das Germaniumchloroform mit Wasser (bei etwa 0°) in Berührung kam, bildete sich ein hellgelber Niederschlag, nach Clemens Winkler aus basischen Chloriden bestehend; durch Zusatz von 3 Mol. Natron bei 0° ging er in einen rostroten von Germaniumhydroxydul über, das in Wasser fast unlöslich zu sein schien und auch durch weiteren Zusatz von 2 Mol. Natron sich in der Kälte kaum löste. Auch bei gelindem Erwärmen des mit Bunsenventil verschlossenen Kolbeninhaltes verschwand der Niederschlag nur langsam; erst als fast bis zum Sieden erhitzt wurde, löste er sich rascher, wurde dabei aber gleichzeitig dichter und dunkler. Eine völlige Lösung des Germaniumniederschlages trat jedoch auch nach anhaltendem Digerieren im siedenden Wasserbade auf die beim Zinn beschriebene Weise nicht ein; schliefslich blieb ein geringer, aber doch nicht zu vernachlässigender brauner Rückstand, wohl von wasserfreiem Germaniumoxydul. Da durch Abfiltrieren eine Oxydation der Lösung unvermeidlich eingetreten wäre, wurde vorgezogen, den Niederschlag trotz

des hierdurch entstehenden Fehlers in der zu Leitfähigkeits- und Verseifungsversuchen entsprechend verdünnten Flüssigkeit zu belassen und ihn erst nachträglich durch Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen als Germaniumdioxyd zu bestimmen. Die Menge desselben betrug danach 3%: 97% Germanium waren also in Lösung gegangen.

Zu den Versuchen selbst wurden natürlich ebenfalls mit Stickstoff gefüllte Pipetten bezw. Apparate verwendet. Die Leitfähigkeitsversuche wurden mit je 10 ccm der Lösung $GeHCl_3 + 5NaOH = 3NaCl + GeO_2H_2, 2NaOH$ angestellt. Dieselben wurden auf v_{32} (bezogen auf Ge) verdünnt und mit einer gleichkonzentrierten Lösung von $3HCl + 5NaOH = 3NaCl + 2NaOH$ bei 25° verglichen:

v	$3NaCl, GeO_2H_2, 2NaOH$	$3NaCl, 2NaOH$
32	$\lambda = 16.86$	$\lambda = 20.91$
64	$\lambda = 8.82$	$\lambda = 11.03$
128	$\lambda = 4.58$	$\lambda = 5.71$

Der durch Salzbildung hervorgerufene Rückgang der Leitfähigkeit ist sehr beträchtlich und mindestens so grofs, wie bei alkalischen Zinnlösungen, (da zu berücksichtigen ist, dafs die alkalischen Germaniumlösungen wegen des ungelösten Teiles von ca. 3% etwas weniger Metall enthielten, also bei völliger Lösung noch etwas kleinere Werte ergeben haben würden.

Zieht man z. B. bei v_{32} von beiden λ-Werten die spezifische Leitfähigkeit des Kochsalzes ($\lambda = 8.56$) ab, so bleibt:

für $2NaOH$: $\lambda = 12.31$

„ $2NaOH, GeO_2H_2$: $\lambda = 8.30$

also die sehr beträchtliche, auf Salzbildung zurückzuführende Differenz von 4.0 Einheiten.

Zur Verseifung von Äthylacetat wurde der Inhalt des zweiten Kügleins Germaniumchloroform verwandt; es wurde wieder eine Lösung in 5 Mol. Natron hergestellt und auf v_{100} gebracht. Auch hierbei blieben ca. 3% Germaniumoxydul ungelöst, eine Menge, die jedoch ebenfalls unberücksichtigt bleiben mufste, weil sie erst nachträglich bestimmt werden konnte. Je 100 ccm dieser Lösung wurden in der beim Zinn beschriebenen Weise mit Äthylacetat bei Luftabschlufs versetzt.

Die Bestimmung des noch vorhandenen Natrons erfolgte durch Herausnahme von je 10 ccm, Übersättigen mit Schwefelsäure, und

Rücktitrieren mit Natron und Nitrophenol als Indikator. Denn zufolge eines Vorversuches gestattete eine alkalische Germaniumlösung unter diesen Bedingungen genau wie eine ebensolche Zinnlösung die Titration des Gesamtnatrons.

I. $3NaCl, GeO_2H_2, 2NaOH + 0.176$ Ester

Minuten:	2	3.5	7	11	15	21	30	40	60
ccm $^1/_{100}$ NaOH:	18.9	17.8	16.7	14.7	14.0	13.4	12.8	11.6	10.7

II. $3NaCl, 2NaOH + 0.176$ Ester

Minuten:	1	3	8.5	11	15	20	32	60
ccm $^1/_{100}$ NaOH:	18.7	16.4	13.1	12.1	10.5	9.3	6.9	4.5

Die viel langsamer verlaufende Verseifung des ersten Systems zeigt wieder an, dafs ziemlich viel freies Natron durch Bildung von germanosaurem Salz verschwunden ist. Auf grofse Genauigkeit können die Zahlen der oberen Versuchsreihe freilich keinen Anspruch machen; besonders weil sich alkalische Germanolösungen noch rascher als Stannolösungen oxydieren: unter der Voraussetzung, dafs sich erstere genau wie letztere durch Jod in essigsaurer Lösung titrieren lassen, waren nach 1 Stunde bereits 15 % zu Germaniumsäure oxydiert; auch reagiert das aus diesen alkalischen Lösungen durch Säure freigemachte Germaniumhydrat (bezw. die durch Oxydation entstandene Germaniumsäure?) selbst schwach sauer.

Zum Zweck des genaueren Vergleiches der obigen alkalischen Germanolösung mit einer alkalischen Stannolösung wurde schliefslich auch die Verseifung einer Zinnoxydullösung unter gleichen Bedingungen gemessen:

$3NaCl, SnO_2H_2, 2NaOH + 0.176$ Ester

Minuten:	1	3.5	8	10	15	20.5	30	45	60
ccm NaOH:	19.3	18.2	16.1	15.8	14.6	14.2	13.3	12.1	11.0

Diese Lösung trübte sich nach etwa $^3/_4$ Stunden und enthielt am Schlufs etwa 4 % Zinnoxyd.

Die Zahlen liegen denen der alkalischen Germanolösung sehr nahe, woraus zu schliefsen ist, dafs „Germaniumameisensäure“ und „Zinnameisensäure“ etwa gleich stark sind.

Dagegen trübt sich eine alkalische Germaniumlösung von v_{32} im Gegensatz zu der entsprechenden Zinnlösung auch bei nahezu vollendeter Verseifung nicht; sie läfst sich sogar — wieder ein

Zeichen der geringeren Hxdrolyse des Natrium-Germanits, aber wohl auch der gröſseren Wasserlöslichkeit der Germaniumameisensäure — mit Salzsäure von mäſsiger Verdünnung versetzen, ohne daſs sich ein Germanohydrat GeO_2H_2 abscheidet.

Die aus 1 Mol. Germaniumchloroform durch 5 Mol. Natron erhaltene Lösung, die also, vom Chlornatrium abgesehen, auf 1 Mol. GeO_2H_2 2 Mol. Natron enthält, ergiebt durch Zusatz von 1 Mol. Salzsäure bei v_{64} (bezogen auf 1 Atom Ge) eine klare Lösung, die also gleiche Moleküle GeO_2H_2 und NaOH — also auſser Kochsalz nur (partiell hydrolysiertes) Natriumgermanit GeO_2NaH enthält. Diese Lösung reagiert stark alkalisch, ist also noch stark hydrolysiert, aber doch zufolge der Leitfähigkeit weit weniger, als eine alkalische Zinnoxydullösung. Verglichen wurde die spezifische Leitfähigkeit dieser germaniumhaltigen Lösung

$$3NaCl + GeO_2H_2, 2NaOH) + HCl = 4NaCl + GeO_2H_2, NaOH$$

mit der Leitfähigkeit einer germaniumfreien Lösung von (4NaCl + NaOH).

v	$4NaCl, GeO_2H_2, NaOH$		$4NaCl, NaOH$	
64	I. $\lambda = 7.41$	II. 7.42	I. $\lambda = 9.33$	II. 9.34
128	$\lambda = 3.87$	—	$\lambda = 4.77$	—
256	$\lambda = 2.00$	—	$\lambda = 2.42$	—

Zieht man — unter Vernachlässigung des geringen gegenseitigen Dissoziationsrückganges zwischen NaOH und 4NaCl (λ bei v_{67} additiv berechnet 9.63; gefunden 9.33) — den Kochsalzwert bei v_{64} $\lambda = 6.41$ ab, so erhält man:

bei v_{64}: für NaOH: $\lambda = 3.23$
„ GeO_2H_2, NaOH: $\lambda = 1.31$

also einen ganz gewaltigen Rückgang, durch den eine sehr weitgehende Salzbildung zwischen 1 Mol. GeO_2H_2 und 1 Mol. NaOH nachgewiesen wird.

Endlich läſst sich sogar aus dieser Lösung durch ein letztes Mol. Salzsäure bei v_{128} eine klare Flüssigkeit erhalten; dieselbe enthält auſser Kochsalz nur das Hydrat GeO_2H_2, d. i. Germaniumameisensäure. Denn diese Lösung reagiert deutlich sauer und zeigt — nach Abzug des Kochsalzwertes — eine erhebliche Leitfähigkeit, enthält also eine ausgesprochene Säure. Dieses aus $GeHCl_3 + 5NaOH = 3NaCl + GeO_2H_2, 2NaOH$ durch 2HCl erhaltene

System $GeO_2H_2 + 5NaCl$, mufste natürlich mit einer entsprechend konzentrierten Kochsalzlösung verglichen werden:

v	GeO_2H_2, 5NaCl		5NaCl
256	I. $\lambda = 2.20$	II. $\lambda = 2.17$	2.13
512	$\lambda = 1.14$	$\lambda = 1.12$	1.09

Hiernach erhält man unter Vernachlässigung des Dissoziationsrückganges aus den spezifischen Leitfähigkeiten die folgenden molekularen Leitfähigkeiten (μ)

	GeO_2H_2	
v	256	512
μ (mittel)	12.0	20.5

Diese Zahlen sind zwar recht unsicher, sie beweisen jedoch zweifellos, dafs das Hydrat GeO_2H_2 eine Säure ist. Die Dissoziationskonstante läfst sich zwar aus den ungenauen Versuchen mit der sehr geringen Substanzmenge nicht berechnen; doch läfst sich durch den Vergleich mit Essigsäure ($\mu_{256} = 23.8$) entnehmen, dafs Germaniumameisensäure H.GeOOH erheblich schwächer, also natürlich noch weit schwächer als Ameisensäure ist, aber doch von den Carbonsäuren nicht zu weit entfernt steht.

Übrigens ist es sehr wohl möglich, ja mit Bezug auf meine Untersuchungen über Pseudosäuren sogar wahrscheinlich, dafs in der wässerigen Lösung des Hydrats GeO_2H_2 der undissoziierte Anteil nicht durchweg als Germaniumameisensäure $Ge\begin{smallmatrix}\diagup H \\ = O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, sondern wenigstens zum Teil als Germanohydrat $Ge<\begin{smallmatrix}OH \\ OH\end{smallmatrix}$ vorhanden ist.

Die beim Germanium nachgewiesene Existenz einer Verbindung vom Typus der Ameisensäure stützt natürlich die Annahme, dafs auch in alkalischen Zinnoxydul- und Bleioxydlösungen Salze der Zinn- und Bleiameisensäure $Sn\begin{smallmatrix}\diagup H \\ = O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ und $Pb\begin{smallmatrix}\diagup H \\ = O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ vorhanden seien. Hierdurch wurden auch noch einige Versuche mit Zinn veranlafst, um zu sehen, wie weit der Parallelismus von Zinn und Germanium sich verfolgen läfst; insbesondere, ob auch Anzeichen für die Existenz eines dem Germaniumchloroform entsprechenden Zinnchloroforms $SnCl_3H$ vorhanden sind.

Dafs diese Verbindung sich aus Zinnchlorür und Salzsäure nicht

gewinnen und überhaupt nicht isolieren läfst, ging aus den bereits bekannten und einigen neuen, hier nicht wiedergegebenen erfolglosen Versuchen hervor. Jedoch liefs sich wenigstens die Existenz von Zinnchloroform in Lösungen von $SnCl_2 + HCl$ wahrscheinlich machen, wie dies auch in einer inzwischen erschienenen Arbeit von S.W. Young[1] geschehen ist. Eine Lösung von 1 Mol. $SnCl_2$ + 1 Mol. HCl zeigt nämlich einen so abnorm starken Leitfähigkeitsrückgang, namentlich im Vergleich mit Zink- und Baryumchlorid[2], dafs derselbe am einfachsten durch Bildung eines nichtleitenden Additionsproduktes $SnCl_2 + HCl = SnCl_3H$, also von Zinnchloroform, erklärt werden könnte. Gefunden wurde bei 25° v_{32}:

	HCl: $\mu = 369.8$	
$SnCl_2$: $\mu = 217.6$	$SnCl_2 + HCl$ additiv ber.	$\mu = 587.4$
	gefunden	$\mu = 511.5$
	Rückgang	$= 75.9$
$ZnCl_2$: $\mu = 177.5$	$ZnCl_2 + HCl$ additiv ber.	$\mu = 547.3$
	gefunden	$\mu = 517.7$
	Rückgang	$= 29.6$
$BaCl_2$: $\mu = 204.6$	$BaCl_2 + HCl$ additiv ber.	$\mu = 573.6$
	gefunden	$\mu = 555.4$
	Rückgang	$= 18.2$

Der Leitfähigkeitsrückgang von ($SnCl_2$, HCl) ist also fast 3 mal so grofs, als der von ($ZnCl_2$, HCl) und über viermal so grofs, als der von ($BaCl_2$, HCl).

Direkt beweisend für die Existenz von Zinnchloroform sind diese Versuche natürlich nicht; denn der grofse Leitfähigkeitsrückgang im System $SnCl_2$, HCl wird wohl zum Teil auch auf die Bildung von Stannochlorwasserstoffsäure $SnCl_4H_2$ zurückzuführen sein, umsomehr als $SnCl_2$ durch Zusatz von NaCl noch gröfsere Komplexbildung erfährt, als durch Zusatz von HCl, indem Chlorostannite $SnCl_4Na_2$ gebildet werden.[3]

Zum Schlusse seien noch einige Oxydationsversuche alkalischer Zinnoxydullösungen und daraus zu folgernde Schätzungen über die Stärke der hierdurch gebildeten Zinnsäure kurz angeführt:

---

[1] *Am. Chem. Soc.* **23**, 21.

[2] Hergestellt durch Vermischen reiner Lösungen von $ZnSO_4$ und $BaCl_2$.

[3] S. W. Young, *Z. anorg. Chem.* **28**, 258.

Trotz der anfangs der energischen Sauerstoffaufnahme von Alkali-Stannitlösungen bei gewöhnlicher Temperatur verlangsamt sich die Oxydation schliefslich so sehr, dafs — wie durch Titration mit Jod in Proben der angesäuerten Lösung verfolgt wurde — zur völligen Umwandlung in Stannat die sorgfältig von Kohlensäure befreite Luft schliefslich in die nahe zum Sieden erhitzte Lösung eingeleitet werden mufs. Alsdann erfolgt die Oxydation sehr rasch. Eine solche, kein Jod mehr verbrauchende Stannatlösung, die aus (SnO_2H_2, $2NaOH + 2NaCl$) erhalten war, also jetzt aus (SnO_3H_2, $2NaOH + 2NaCl$) bestand, zeigte unter Berücksichtigung der durch einen Parallelversuch) Durchleiten derselben Luft durch Natron unter gleichen Bedingungen) ermittelten geringen Korrektur infolge der Absorption von Kohlensäure und der Verdunstung — eine merklich geringere Leitfähigkeit, als die ursprüngliche Stannitlösung, woraus hervorgeht, dafs „Zinnkohlensäure" $Sn{\leqslant}^{OH}_{OH}{=}O$ etwas stärker ist als „Zinnameisensäure" $Sn{\leqslant}^{OH}_{H}{=}O$. Mit Germaniumlösungen konnten die entsprechenden Versuche wegen Materialmangels leider nicht ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Berylliumhydrat, Zinkhydrat, Germanohydrat, Stannohydrat und Bleihydrat fungieren nur als schwache bis äufserst schwache Säuren, da ihre Alkalisalze in wässeriger Lösung meist sehr starn hydrolytisch gespalten sind, und derartige Lösungen nur bei starkem Überschufs von Alkali bestehen.

2. Wie Kieselsäure und Thonerde, ja selbst die viel stärkere Borsäure, so fungieren auch die viel schwächer sauren Metallhydrate in wässeriger Lösung selbst bei Überschufs von Alkali nur als einbasische Säuren; da schon diese Monoalkalisalze $RO_2{}^{H}_{Na}$ sehr starke Tendenz zur Hydrolyse zeigen, so erscheint es als fast selbstverständliche Konsequenz, dafs die Dialkalisalze RO_2Na_2, die übrigens nicht einmal im festen Zustande bisher isoliert werden konnten, jedenfalls in wässeriger Lösung total in die Monosalze und freies Alkali zerlegt sind. Damit ist auch zur Annahme mehr-

wertiger Metallionen, z. B. von ZnO_2'' ebensowenig ein Grund vorhanden wie zur Annahme mehrwertiger Ionen aus Aluminium- oder Siliciumhydrat. Gegenteilige Litteraturangaben sind durch meine Messungen ganz unwahrscheinlich gemacht bezw. widerlegt.

3. Die Stärke der Zink-, Beryllium-, Germano-, Stanno- und Plumbosäure hat sich schon durch das chemische Verhalten annähernd, genauer durch Leitfähigkeit und Katalyse von Äthylacetat zwar nicht quantitativ, wohl aber nach beiden Methoden übereinstimmend qualitativ feststellen lassen. Man erhält danach, wenn man mit der schwächsten Säure beginnt und mit der relativ stärksten endigt, folgende Reihe:

$$ZnO_2H_2;\ BeO_2H_2;\ PbO_2H_2;\ SnO_2H_2;\ GeO_2H_2.$$

Diese Reihe gliedert sich schon durch das chemische Verhalten in zwei Untergruppen, die der Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System und demgemäfs ihrer bekannten Zusammengehörigkeit entsprechen.

a) ZnO_2H_2, BeO_2H_2. b) PbO_2H_2, SnO_2H_2, GeO_2H_2.

a) Zinkhydrat und Berylliumhydrat verhalten sich als äufserst schwache Säuren; namentlich Zinkhydrat verdient kaum mehr diesen Namen, da Alkalizinkate in wässeriger Lösung sich in erheblicher Menge überhaupt nicht nachweisen liefsen, und eine alkalische Zinklösung durch spontane Abscheidung von Zinkhydrat (unter gewissen Bedingungen fast der Gesamtmenge), durch Koagulation beim Erwärmen und durch Zusatz von Kochsalz sich fast wie eine Pseudolösung verhält, also die Hauptmenge des Zinkhydrats in kolloïdaler Form zu enthalten scheint. Entsprechende alkalische Lösungen von Berylliumhydrat zeigen diese Eigenschaften in schwächerem Grade und lassen eine Salzbildung in Lösung wenigstens deutlich erkennen: Berylliumhydrat ist also etwas stärker sauer als das äufserst schwach saure Zinkhydrat.

b) Bleihydrat, Stannohydrat und Germanohydrat verhalten sich als deutlich ausgesprochene Säuren, wobei Bleihydrat als die schwächste, Stannohydrat als die mittlere, Germanohydrat als die stärkste Säure erscheint. Letzteres ist sogar ein — obgleich schwacher — Elektrolyt, also in diesem Zustande

zweifellos Germaniumameisensäure. Aber selbst das schwächste Glied dieser Gruppe, das Bleihydrat, steht als Säure weit über den Hydraten der ersten Gruppe. Die Salzbildung in einer alkalischen Bleilösung ist sehr beträchtlich, und die zur Lösung des Hydrats erforderliche Menge Alkali nur deshalb so grofs, weil die Hydrolyse der Alkaliplumbite fast vollständig zurückgedrängt werden mufs, um die Ausfällung des sehr wenig löslichen Bleihydrats zu verhindern.

4. Die Beziehungen zwischen den Anionen und den Kationen dieser Metalle zeigen eine etwas auffallende Erscheinung. Man sollte, wenn auch nicht gerade notwendigerweise, erwarten, dafs je gröfser die positive Elektroaffinität eines Metallkations ist, um so kleiner umgekehrt die negative Elektroaffinität des aus demselben Metall gebildeten Anions wäre, da dies für die meisten Glieder ein und derselben Elementenfamilie, also z. B. für Lithium und Natrium, Beryllium und Magnesium, Bor und Aluminium, Silicium und Titan, Antimon und Wismut u. s. w. in der That gilt. Oder in üblicher Ausdrucksweise: mit zunehmendem positiven Charakter eines Hydrats nimmt in der Regel umgekehrt der negative Charakter desselben ab, so dafs das schwächer basische Hydrat zugleich als stärkere Säure, und das stärker basische Hydrat als schwächere Säure fungieren sollte.[1]

Diese elektrochemische Regel findet sich auch hier bei denjenigen amphoteren Elektrolysen bestätigt, die sich von Metallen ein und derselben Gruppe ableiten. Beryllerde ist als Base schwächer als Zinkhydrat, also umgekehrt als Säure stärker als letzteres. Und andererseits ist innerhalb der Elemente Germanium, Zinn und Blei Bleihydrat die stärkste, Germanohydrat (trotz oder gerade wegen Fehlens der Germanosalze) die schwächste Base, also auch umgekehrt Bleihydrat als Säure am schwächsten, Germanohydrat am stärksten, während Stannohydrat in beiden Fällen das Mittelglied darstellt.

Dies gilt jedoch nicht für die sämtlichen hier untersuchten amphoteren Elektrolyte. Ordnet man nämlich diese Schwermetalle

[1] Wenn Winkelblech (*Diese Zeitschrift* **36**, 594) bei organischen amphoteren Elektrolysen die unerwartete Erscheinung konstatiert hat, dafs hier „häufig die stärkere Säure auch die stärkere Basis sein kann", so dürfte dies vielleicht damit zusammenhängen, dafs bei solchen „inneren Salzen" die Salzbildung mit starken Säuren und starken Basen mit einer Aufspaltung des Ringes verbunden ist, die Festigkeit von Ringen aber bekanntlich sehr stark konstitutiv beeinflufst wird.

einerseits nach der Stärke ihrer Kationen, die H. LEY durch Messung der Hydrolyse ihrer Chloride und Sulfate festgestellt hat, und andererseits nach der Stärke ihrer Anionen, die sich aus dieser Arbeit ergiebt, so erhält man folgendes Bild:

a) Anordnung nach steigender Stärke der Basen:

Ge Sn Be Pb Zn

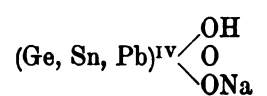
b) Anordnung nach steigender Stärke der Säuren:

Zn Be Pb Sn Ge.

Die Reihenfolge ist also nicht die entgegengesetzte, die Stellungen von Be und Pb sind vertauscht. Bleihydrat ist als Base stärker als Beryllhydrat und sollte deshalb als Säure schwächer sein; trotzdem bildet ersteres umgekehrt die stärkere Säure.

Diese Widersprüche verschwinden durch Berücksichtigung der namentlich durch das Verhalten der Germaniumverbindungen gestützte Annahme bezüglich der Konstitution der Alkalisalze beziehentlich Anionen aus Schwermetallhydraten, wonach die Salze beziehentlich Ionen der obigen Untergruppen nicht ein und derselben einfachsten Strukturformel $R{<}^{OH}_{ONa}$ bezw. $R{<}^{OH}_{O}$ entsprechen, sondern zwei verschiedenen Typen zugehören, die den unter 3. charakterisierten zwei Untergruppen entsprechen.

Die Formel $R{<}^{OH}_{ONa}$ gilt danach zwar für die von streng zweiwertigen Metallen derivierenden Beryllate und Zinkate, die äufserst schwachen Säuren zugehören; zur Erklärung der stärker sauren Funktion von Blei-, Stanno- und Germanohydrat in alkalischer Lösung wird man aber — unter Übertragung der speziell für Germanium besonders gut begründeten Ansicht auf seine nächst höheren Homologen, Zinn und Blei — die Alkalisalze dieser im Maximum vierwertigen Metalle der Kohlenstoffgruppe ebenfalls auf die Vierwertigkeit dieser Elemente, also auf den Ameisensäuretypus zu beziehen haben. Germanite, Stannite und Plumbite sind danach wahrscheinlich Germanium-, Zinn-, Blei-, Ameisensaure Salze



womit nicht nur das rein chemische, an die Formiate und Aldehyde erinnernde Verhalten übereinstimmt, sondern auch der oben klargelegte, scheinbare Widerspruch verschwindet: das an sich positivere Bleihydrat PbO_2H_2 bildet deshalb eine negativere (stärkere) Säure, als das Berylliumhydrat, weil es sich im Gegensatz zu letzterem in alkalischer Lösung konstitutiv umlagert. Dabei bleibt innerhalb der Gruppe Germanium, Zinn und Blei der allgemeine Charakter gewahrt: Germanium, das dem Silicium am nächsten steht und die gröfste Neigung hat, vierwertig aufzutreten, zeigt auch die gröfste Neigung, Germaniumformiate zu bilden; das am entferntesten stehende Blei hat die geringste Tendenz, als entsprechende Säure aufzutreten und das in der Mitte stehende Zinn zeigt in alkalischen Lösungen ein mittleres Verhalten.

Übrigens soll damit durchaus nicht gesagt sein, dafs diese drei Metalle in ihren Alkalilösungen ausschliefslich in Form des Ameisensäuretypus vorhanden seien; wenn derselbe auch für die undissoziierten Salze und ihre Ionen anzunehmen ist, so könnte doch der durch die weitgehende Hydrolyse dieser Salze erzeugte undissoziierte Anteil der freien Hydrate völlig oder zum Teil aus rückgebildeten Dihydraten $R(OH)_2$ bestehen; man wird danach wohl folgende Zustände anzunehmen haben:

$$\overset{\text{IV}}{\text{Me}}\!\left\langle\begin{matrix}\text{ONa}\\ \text{O}\\ \text{OH}\end{matrix}\right. \underset{n\ \text{NaOH}}{\overset{n\ \text{H}_2\text{O}\ \ \text{HONa}}{\rightleftarrows}} + \left[\overset{\text{IV}}{\text{Me}}\!\left\langle\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right. \longrightarrow \overset{\text{II}}{\text{Me}}\!\left\langle\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{OH}\end{matrix}\right.\right]$$

Dissoziierter Anteil — Hydrolysierter Anteil

Nach dieser — mindestens äufserst wahrscheinlichen — Ansicht über die Natur der Alkalisalze aus Germano-, Stanno- und Bleihydroxyd kann man diese Hydrate MeO_2H_2 geradezu als anorganische Pseudosäuren bezeichnen, da sie gemäfs der von mir aufgestellten und an zahlreichen organischen Repräsentanten bestätigten Definition für Pseudosäuren als Wasserstoffverbindungen erscheinen, die beim Ersatz des Wasserstoffs durch ein Alkalimetall nicht direkt, sondern indirekt, d. i. unter gleichzeitiger intramolekularer Umlagerung

$$\left(\text{R}\!\left\langle\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{OH}\end{matrix}\right. \longrightarrow \text{R}\!\left\langle\begin{matrix}\text{OMe}\\ \text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right.\right)$$

Salze bilden, genau wie das Diazoniumhydrat nur unter Umlagerung zu normalen oder Syn-Diazohydrat Salze bildet.

Bei dieser Arbeit, die sich mit häufigen Unterbrechungen über mehrere Semester erstreckt hat, bin ich von den Herren Dr. C. Schümann und Dr. E. Voegelen aufs Wirksamste unterstützt worden; ich statte denselben hierdurch meinen besten Dank ab.

Würzburg, Chem. Labor. d. Universität, Februar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1901.

Über Germaniumwasserstoff.

Von

E. Voegelen.

Anläfslich eines Versuches, eine Zinnchloridlösung mit Natriumamalgam zu Zinnchlorür zu reduzieren, um dadurch einen Anhalt zu bekommen, ob sich eine Germaniumchloridlösung auf ähnliche Weise zu Germaniumchlorür reduzieren liefse, machte ich die Beobachtung, dafs die Reduktion nicht bei der Rückbildung von Zinnchlorür stehen bleibt, sondern teilweise bis zum Metall fortschreitet. Ich stellte nunmehr mit einer Germaniumchloridlösung einen Parallelversuch an, einerseits, um das seltene Metall zu Gesicht zu bekommen, anderseits, um die Reduktionserscheinungen zu beobachten.

Das Germanium schied sich in der That auf dem Natriumamalgam allmählich als graubrauner Überzug aus. Da auf diese Weise eine sehr kräftige Kathode geschaffen wurde, konnte vielleicht, der Stellung des Germaniums im periodischen System entsprechend, die Reduktion noch weiter gehen, als bis zum Metall — also bis zur Wasserstoffverbindung. Denn obgleich nach Cl. Winkler durch Eintragen von Germanium in geschmolzenes, zum Glühen erhitztes Kalihydrat kein Germaniumwasserstoff entsteht,[1] so konnte trotzdem seine Existenzfähigkeit und Entstehung bei niederer Temperatur nicht unmöglich sein.

Ich untersuchte deshalb den durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff, indem ich das Gas aus einer feinen Spitze ausströmen liefs und entzündete. Die Wasserstoffflamme zeigte eine bläulich-rote Färbung, welche auf eine Beimischung und zwar gerade von Germanium insofern schliefsen liefs, als nach Cl. Winkler[2]

[1] *Journ. prakt. Chem.* **36**, 177.

[2] Ebendas. **34**, 177.

das Germanium ein Spektrum von roten, orangen und blauen Linien besitzt.

Um das Germanium direkt nachzuweisen, machte ich nach Art des Arsennachweises durch Arsenflecke den Versuch, das Metall durch Hineinhalten eines kalten Porzellandeckels in die Flamme in Form eines Spiegels niederzuschlagen. Auf diese Weise erhielt ich wirklich langsam kleine, aber sehr schön metallisch glänzende Spiegel, welche sich durch ihr Aussehen deutlich von den viel dunkleren Flecken des Arsens und namentlich des Antimons unterschieden.

Da die Entwickelung des Wasserstoffs aus Natriumamalgam nur einen schwachen und unregelmäfsigen Gasstrom lieferte, so versuchte ich, das die Metallflecke liefernde Gas aus Zink und Schwefelsäure, welcher etwas Germaniumchloridlösung beigemischt war, herzustellen, wodurch sich ein gleichmäfsiger Strom erzielen liefs. Dies gelang in der That. Dennoch war in beiden Fällen die Beimengung des vermutlichen Germaniumwasserstoffs nur eine aufserordentlich geringe, vielleicht deshalb, weil bei der kleinen Menge des zu Gebote stehenden Germaniums (im ganzen Rückstände von 1 g Germaniumchloroform) nur ganz verdünnte Lösungen verwandt werden konnten. Deshalb war eine Täuschung einerseits dadurch möglich, dafs die Ausgangsmaterialien unrein sein, d. i. Arsen oder Antimon enthalten konnten; anderseits dadurch, dafs bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor dem Wasserstoff flüchtige Germaniumchloride beigemengt sein und den Metallspiegel erzeugen konnten. Die erstere Möglichkeit wurde durch Vorprüfung der Materialien, die letztere dadurch ausgeschlossen, dafs das Gas durch verdünnte Natronlauge geleitet wurde, in welcher die Germaniumchlorverbindungen als Hydroxyde zurückgehalten worden wären. Endlich wurde auch aus der zur Wasserstoffentwickelung verwandten Lösung das Chlor mittels Silbernitrat ausgefällt: stets blieb jedoch die Fähigkeit zur Bildung der typischen Metallspiegel bestehen. Letztere konnten somit sicher nur von einem flüchtigen Germaniumwasserstoff herrühren.

Metallspiegel von Germanium werden am besten ganz wie die Spiegel von Arsen und Antimon dadurch erhalten, dafs man das Gas im MARSH'schen Apparat entwickelt, wobei man durch längeres Erhitzen der schwer schmelzbaren Glasröhre im stande ist, relativ

gröfsere Mengen des Metalls anzusammeln. Die so erzielten „Germaniumspiegel“ lassen sich folgendermafsen charakterisieren:

1. Sie sind von zinnähnlichem Glanze und zeigen im durchfallenden Lichte eine schön rote, im reflektierten Lichte eine grüne Farbe, während die Arsenspiegel vollkommen und braun durchscheinen;
2. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom sind sie schwerer flüchtig als Arsenspiegel;
3. In heifser Salzsäure sind sie schwer löslich;
4. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure oxydieren sie sich zu weifsem Germaniumdioxyd;
5. Beim Erhitzen an der Luft verwandeln sie sich ebenfalls in weifses Dioxyd;
6. In Natriumhypochloritlösung sind sie wie die Arsenflecke löslich;
7. Das aus den Metallspiegeln erhaltene Germaniumdioxyd kann dadurch identifiziert werden, dafs es in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als weifses Germaniumsulfid gefällt wird, das sich in Schwefelammon löst.

Endlich zeigt der Germaniumwasserstoff ein dem Antimonwasserstoff ähnliches Verhalten gegen Silbernitratlösung, da bei längerem Durchleiten eine Germaniumsilberverbindung gefällt wird, welche sich dadurch nachweisen läfst, dafs beim Auflösen des schwarzen Niederschlages in konzentrierter Salpetersäure geringe Mengen von weifsem Germaniumdioxyd zurückbleiben, während Silber in Lösung geht.

Versuche zur Bestimmung der Formel des Germaniumwasserstoffs.

Da Germanium nicht nur vierwertig, sondern auch zweiwertig ist, konnte der Germaniumwasserstoff entweder die Formel GeH_4 oder die Formel GeH_2 (bezw. Ge_2H_4) besitzen. Der quantitativen Untersuchung des Germaniumwasserstoffs stellten sich freilich sehr grofse Schwierigkeiten entgegen, an erster Stelle der Materialmangel, an zweiter Stelle der Umstand, dafs nur ein von sehr viel Wasserstoff begleitetes, also äufserst germaniumarmes Gas erhalten werden konnte.

Versuche, den Germaniumwasserstoff beim Durchleiten durch eine mit flüssiger Kohlensäure und Äther gekühlte Röhre zu verflüssigen, um auf diese Weise ein konzentrierteres Gas zu erhalten,

waren erfolglos. An dem aufserordentlich geringem Germaniumgehalt des Wasserstoffs scheiterten auch die Versuche, die Zusammensetzung des Germaniumwasserstoffs endiometrisch zu bestimmen, die sich gemäfs den Gleichungen

1. $GeH_2 = Ge + 2H_2$, ?
2. $GeH_2 = Ge + H_2$

aus dem Verhältnis der Volumzunahme des Wasserstoffs und der Menge des abgeschiedenen Germaniums hätte ergeben können.

Hierauf versuchte ich die Eigenschaft des Germaniumwasserstoffs, aus einer Silbernitratlösung Germaniumsilber abzuscheiden, zur Konstitutionsbestimmung zu benützen, analog wie früher aus der Zusammensetzung des Antimonsilbers ($SbAg_3$) die Formel des Antimonwasserstoffs abgeleitet worden war. Obgleich sich auf diese Weise ebenfalls kein gutes Resultat erzielen liefs, führte die Analyse des Silberniederschlags doch wenigstens annähernd auf die Formel $GeAg_4$, und damit annähernd auf die Formel GeH_4 für den Germaniumwasserstoff.

Analyse des Germaniumsilbers.

0.0500 g Substanz in Salpetersäure gelöst verbrauchten bei der Silberbestimmung nach Volhard 20.66 ccm $^1/_{50}$ Ammoniumrhodanidlösung, enthielten also 0.0447 g Silber. Dies entspricht einem Gewichtsverhältnis von Germanium: Silber = 1 : 8.50 und einem atomistischen Verhältnis = 1 : 5.77.

Berücksichtigt man die infolge kleiner Substanzmengen unvermeidlichen Fehler und die naheliegende Möglichkeit eines Gehalts von metallischem Silber im Niederschlage, so darf man aus dem oben gefundenen Verhältnis wohl schliefsen, dafs das wirkliche Verhältnis Ge : H = 1 : 4 und nicht 1 : 2 sein wird, dafs also der Germaniumwasserstoff die Formel GeH_4 und nicht die Formel $GeH_2(Ge_2H_4)$ besitzt.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Formel des Germaniumwasserstoffs, welche auch schon beim Antimonwasserstoff mit Erfolg angewandt wurde, beruht darauf, dafs man das Gas über fein verteilten, belichteten Schwefel leitet, wobei der Antimonwasserstoff in Antimonsulfid und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. So wird auch, wie nachgewiesen werden konnte, Germaniumwasserstoff analog in Germaniumsulfid und Schwefelwasserstoff zerlegt.



Je nachdem nun die Verbindung GeH_4 oder GeH_2 vorlag, mufste entsprechend den Gleichungen:

$$1.\ GeH_4 + 4S = GeS_2 + 2H_2S,$$
$$2.\ GeH_2 + 3S = GeS_2 + H_2S$$

durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem im Schwefel verbleibenden Germaniumsulfid und dem mit dem Wasserstoff entweichenden Schwefelwasserstoff auch die Formel bestimmt werden können.

Der aus reinen Materialien, bei den Vorversuchen ohne Anwesenheit von Germanium bereitete, auf die übliche Weise gewaschene und vollständig getrocknete Wasserstoff passierte zunächst zwei U-Rohre mit fein verteiltem Schwefel, die zuvor im Wasserbade unter Durchleiten von Wasserstoff und dann von trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz entwässert worden waren. Wegen der Hartnäckigkeit, mit der die Gase an dem fein verteilten Schwefel haften, erforderte dies ziemlich viel Zeit.

Da die Zersetzung des Germaniumwasserstoffs gleich der des Antimonwasserstoffs nur bei intensiver Belichtung erfolgt, wurden bei den eigentlichen Versuchen — also nach Zugabe der Germaniumchloridlösung in den Wasserstoffentwickler — die beiden schwefelhaltigen U-Rohre auf der einen Seite durch die Sonne, auf der anderen Seite durch Auerglühlicht beleuchtet; die hierdurch bewirkte Erwärmung ist zugleich für die Zersetzung von günstigem Einflufs. Dafs hierbei das Germanium vom Schwefel zurückgehalten wurde, zeigte sich durch das Ausbleiben der „Germaniumreaktionen“, nachdem das Gas die belichteten erwärmten U-Rohre passiert hatte.

Der germaniumhaltige Wasserstoff wurde in langsamem Strome etwa 5 bis 6 Stunden durchgeleitet und nach Austritt aus den schwefelhaltigen Absorptionsrohren und zwei Chlorcalciumrohren in eine bekannte Menge verdünnter Jod-Jodkaliumlösung eingeleitet, welche sich in einem Verbrennungskaliapparat befand, hinter den ein zweiter, Wasser und etwas Stärkelösung enthaltender Kaliapparat geschaltet war, um das mit dem Gasstrom entweichende Jod aufzunehmen.

Gefunden wurde bei 2 Versuchen:

1. Gewichtszunahme der U-Rohre 0.0010, entsprechend 0.0063 Ge. Verbrauchtes Volum der $^1/_{10}$-Jodlösung 2.6 ccm, entsprechend 0.0044 H_2S; hieraus berechnet: Atomistisches Verhältnis von Ge : H = 1 : 2.9.

2. Gewichtszunahme der U-Rohre 0.0006, entsprechend 0.0037 Ge. Verbrauchtes Volum der $^1/_{10}$-Jodlösung 1.76 ccm, entsprechend 0.00299 H_2S; hieraus berechnet: Atomistisches Verhältnis von Ge : H = 1 : 3.43.

Mit Rücksicht auf den sehr geringen Germaniumgehalt des Wasserstoffs und die kleinen Gewichtsdifferenzen in den U-Rohren, wobei gemäfs der Gleichung

$$GeH_4 + S_2 = GeS_2 = H_2S,$$

64 Teile Schwefel als Schwefelwasserstoff aus dem U-Rohre entfernt und durch nur wenig mehr (72 Teile) Germanium ersetzt werden, führt auch diese Methode zu demselben Resultat wie die erste. — Somit ist der Germaniumwasserstoff entsprechend der Formel GeH_4 „Germaniummethan", womit auch übereinstimmt, dafs Cl. Winkler ein Germaniumtetraäthyl isoliert hat.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs sich nicht alles Germanium aus der Lösung als Germaniumwasserstoff verflüchtigen läfst, sondern dafs, wie bei Antimonlösungen, ein Teil sich metallisch niederschlägt und dann der weiteren Reduktion entzieht.

Versuche zur Darstellung eines Zinnwasserstoffs waren erfolglos; ein solcher scheint also nicht zu existieren.

Da man nun bekanntlich Elemente, welche gasförmige Wasserstoffverbindungen bilden, als Metalloide, und solche, welche dies nicht zu thun vermögen, als Metalle betrachtet, so kann man somit die Grenze von Metalloiden und Metallen zwischen Germanium und Zinn ziehen.

Zum Schlusse ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. Hantzsch für die mir bei dieser Arbeit erteilten Ratschläge bestens zu danken.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1902.

Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron.

Von

Jacob Rubenbauer.

Schon vor mehreren Jahren habe ich auf Veranlassung von Prof. Hantzsch Versuche über die Löslichkeit von Zinkhydrat, Berylliumhydrat, Zinnoxydulhydrat und Bleihydrat in Natron ausgeführt. Dieselben seien im Anschlufs und als Ergänzung der vorangehenden Arbeit, sowie mit Bezug auf zwei kürzlich erschienene Publikationen von Kurilow[1] und von Herz[2] „Über die Hydroxyde von Zink und Blei" veröffentlicht.

Gegenüber der anfangs von mir und auch von Herz angewandten, nur annähernd genauen und recht zeitraubenden Methode, die Löslichkeit solcher Metallhydroxyde in Natron dadurch zu bestimmen, dafs eine Lösung des betreffenden Sulfats oder Chlorids so lange mit Natron versetzt wurde, bis das anfangs gefällte Hydroxyd sich wieder gelöst hatte, wurde — ähnlich wie dies schon Ditte mit Bleihydrat und sehr konzentrierter Kalilauge that — folgendermafsen verfahren:

Zu einer überschüssigen Menge der betreffenden Metallhydroxyde, die durch vorsichtiges Fällen mit Natronlauge oder Ammoniak erhalten, gut ausgewaschen und rasch abgeprefst, aber nicht getrocknet worden waren, wurde eine zur vollständigen Auflösung unzureichende Menge reiner, aus Natrium bereiteter, kohlensäurefreier Natronlauge von bekanntem Gehalte hinzugefügt und das Gemisch in Stöpselflaschen, also bei möglichstem Ausschlufs von Kohlensäure, tüchtig geschüttelt. Nach einer bestimmten Zeit, meist nach 5 Stunden, wurde eine Probe von 20 ccm herauspipettiert, eventuell filtriert und die Menge des gelösten Schwermetallhydrats bestimmt. Dafs sich

[1] *Chem. Centrlbl.* 1901, II, 1222.

[2] *Z. anorg. Chem.* 28, 474.

die Reaktion innerhalb dieser Zeit vollzogen und ein Gleichgewichtszustand hergestellt hatte, wurde dadurch erwiesen, dafs verschiedene nach noch längerer Zeit (weiteren fünf Stunden) entnommene Proben zufolge der Analyse denselben Metallgehalt zeigten. Die Menge des Natriums in der Lösung brauchte natürlich nicht bestimmt zu werden, da sie von vornherein bekannt war. Freilich bleibt der Verdünnungsgrad hierbei nicht vollständig konstant; denn die Metallhydroxyde wurden stets in frisch bereitetem, noch feuchtem Zustande verwendet und nur auf der Thonplatte oberflächlich abgeprefst; sie enthielten also stets noch etwas Wasser, wodurch die Verdünnung des Systems stets ein wenig vergröfsert wurde. Trotz dieses übrigens nur geringen Fehlers mufste so gearbeitet werden, da durch Trocknen oder Erwärmen der Hydroxyde bekanntlich der gelatinöse Zustand und damit das chemische Bindungsvermögen sich rasch und in erheblichem Mafse verringert und manchmal sogar ganz verloren geht, was von Herz für Zinkhydrat genauer untersucht wurde.

Wie die folgenden Versuche zeigen, ist, wie schon Kuriloff für Zinkhydroxyd fand, die Löslichkeit aller Schwermetallhydrate in Natron sehr stark abhängig von der Konzentration, aber nicht, wie man annehmen könnte, derselben immer proportional.

Zinkhydrat und Natronlauge.

Reines Zinksulfat (je 3—10 g) wurde in etwa 20 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und mit reiner Natronlauge so lange versetzt, bis der Niederschlag sich eben wieder sichtbar zu lösen begann. Derselbe wurde filtriert, sorgfältig bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, dann auf der Thonplatte kurze Zeit abgeprefst und in noch feuchtem Zustande in oben bereits besprochener Weise mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Natronlauge von bekanntem Gehalte geschüttelt. Aus den entnommenen, durch Absitzen geklärten oder eventuell filtrierten Proben von je 20 ccm wurde nach dem Ansäuren das Zink in bekannter Weise als Karbonat gefällt und als Oxyd gewogen. Die folgenden Resultate sind die Mittelwerte von je zwei gut übereinstimmenden Doppelanalysen.

Wie man sieht, ist die Löslichkeit des Zinkhydrats in einer stabil gewordenen Lösung ganz aufserordentlich variabel je nach der Konzentration des Natrons; ferner nimmt die Löslichkeit, bis zu einer bestimmten Konzentration der Lauge zu, von einem gewissen

Versuch	Menge des Na in 20 ccm	Menge des Zn in 20 ccm	Zn : Na	Molekulare Verdünnung d. NaOH
1	0.1012 g	0.0040 g	1 : 71.6	4.50
2	0.1978 „	0.0150 „	1 : 37.4	2.33
3	0.4278 „	0.0442 „	1 : 27.5	1.06
4	0.6670 „	0.1771 „	1 : 10.0	0.70
5	0.9660 „	0.9630 „	1 : 2.8	0.48
6	1.4951 „	0.2481 „	1 : 17.1	0.31
7	2.9901 „	0.3700 „	1 : 22.8	0.16

Punkte an aber bei steigender Konzentration wieder sehr stark ab. Danach besitzt eine etwa halbnormale Natronlauge (von der Verdünnung $v = 0.5$) annähernd das Löslichkeitsmaximum für Zinkhydrat, wobei auf 1 Atom Zink etwa 3 Atome Natrium kommen. Ferner wurde auch eine in der vorangehenden Arbeit von Hantzsch unter anderen Bedingungen ebenfalls beobachtete Erscheinung von mir zuerst wahrgenommen; beim Arbeiten mit der konzentriertesten, mehr als sechsmal normalen Lauge wurde beobachtet, dafs sich das zugegebene Zinkhydroxyd zwar schnell löste, aber zum grofsen Teile sich ebenso rasch wieder ausschied, nachdem ein gewisser Sättigungspunkt erreicht schien. Nach mehreren Vorversuchen gelang es durch vorsichtiges Eintragen des feuchten Zinkhydrats, den Moment der Ausscheidung ziemlich genau zu beobachten und einen Überschufs von Zinkhydroxyd zu vermeiden, so dafs die gelöst gewesene Zinkmenge annähernd bestimmt werden konnte.

Je 20 ccm Lauge von der Verdünnung $v = 0.16$, also mit 2.99 g Natrium hatten vorübergehend gelöst:

nach Versuch I 5.1262 g ZnO = 4.1156 g Zn
„ „ II 4.998 g ZnO = 3.9480 g Zn

Danach ergiebt sich:

nach Versuch I Na : Zn = 0.13 : 0.0633
„ „ II Na : Zn = 0.13 : 0.0607
also im Mittel Na : Zn annähernd = 2 : 1,

wonach also vorübergehend in der Lösung auf zwei Natriumatome ein Zinkatom kommt. Dafs jedoch trotzdem ein Dinatriumzinkat $Zn(ONa)_2$ in dissoziierter Form nicht besteht, geht aus der vorangehenden Untersuchung hervor. Hervorzuheben ist aber, dafs die obigen

Lösungen ebenfalls unbeständig sind und sich rasch unter Abscheidung von Zinkhydrat zersetzen. Zufolge zweier nach mehreren Tagen ausgeführten Zinkbestimmungen der spontan ausgeschiedenen Fällung betrug dieselbe über 90 %, was damit gut übereinstimmt, dafs nach Hantzsch's vorangehenden Versuchen verdünntere Lösungen bis 99 % Zinkhydrat spontan ausscheiden.

Dauernd gelöst blieben in 20 ccm der sehr konzentrierten Lauge ($v = 0.16$) nur 0.369 g Zn, was einem Verhältnis von etwa 23 Natrium auf 1 Zink entspricht.

Berylliumhydrat und Natronlauge.

Nach Krüss und Mohrat scheidet sich aus der Lösung von Berylliumhydrat in verdünnter Kalilauge beim Einengen ein sehr hygroskopisches Beryllat aus, in dem das Verhältnis zwischen Beryllium und Kalium zu 1 : 2.34 bezw. 1 : 2.61 gefunden wurde.

Die zu meinen Versuchen verwandte Beryllerde wurde aus den etwas angesäuerten Beryllsalzlösungen durch Ammoniak frei von basischen Salzen gefällt; das gut ausgewaschene, abgeprefste, noch feuchte Hydrat wurde mit Natron in der vorher beschriebenen Weise behandelt; der gelöste Anteil wurde durch Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen.

Versuch	Menge des Na in 20 ccm	Menge des Be in 20 ccm	Be : Na	Mol. Verdünnung des Natrons
1	0.3358 g	0.0358 g	1 : 3.7	1.37
2	0.6716 „	0.0882 „	1 : 3.0	0.68
3	0.8725 „	0.1175 „	1 : 2.9	0.53
4	1.7346 „	0.2847 „	1 : 2.4	0.27

Die Löslichkeit der Beryllerde in Natron ist also auch von der Konzentration des Alkalis abhängig — indes in nicht so hohem Grade, als die des Zinkhydrats. Auch löst sich Beryllerde in viel gröfserer Menge, ist also entschieden sauerer als Zinkhydrat.

Zinnhydroxydul und Natronlauge.

Der aus einer Lösung von reinem, frisch bereitetem Zinnchlorür durch Natron entstehende Niederschlag wurde möglichst rasch filtriert, ausgewaschen, abgeprefst und ohne Rücksicht darauf, ob er bereits etwas Zinnoxydhydrat enthielt, in die Natronlauge eingetragen,

wobei gemäfs FREMYS Beobachtung stets ein Teil in schwarzblaue Kryställchen von wasserfreiem Zinnoxydul (oder metallischem Zinn?) überging. Der in 20 ccm der klar abgesessenen bezw. filtrierten Lösung gelöst gebliebene Anteil wurde durch Salpetersäure oxydiert und als Zinndioxyd gewogen.

Versuch	Menge des Na in 20 ccm	Menge des Sn in 20 ccm	Sn : Na	Mol. Verdünnung des Natrons
1	0.2480 g	0.1904 g	1 : 6.7	1.86
2	0.3680 „	0.2614 „	1 : 7.2	1.25
3	0.6394 „	0.4304 „	1 : 7.6	0.72
4	0.8326 „	0.5560 „	1 : 7.7	0.55
5	0.9661 „	0.7849 „	1 : 6.3	0.48
6	2.1234 „	1.8934 „	1 : 5.8	0.23

Wie man sieht, wechselt die Menge des gelösten Zinns ebenfalls, obgleich weit weniger stark, als die des Zinks und sogar noch weniger als die des Berylliums, mit der Konzentration der Lauge. Auffallend ist ferner, dafs gerade umgekehrt wie beim Zink, die Löslichkeit des Metalls mit steigender Konzentration der Lauge erst langsam wächst und dann wieder langsam abnimmt; während also die Löslichkeitskurven des Zinkhydrats ein Minimum für eine etwa $^1/_2$ norm. Natronlauge hat, besitzt, die des Stannohydrats ein Maximum, und zwar annähernd ebenfalls für $^1/_2$ normale Lauge. Übrigens beobachtete schon DITTE[1] ähnliche Verhältnisse zwischen Zinnhydroxydul und Kalilauge.

Für Zinnsäure konstatierten ferner VAN BEMMELEN, FREMY und WEBER ein analoges Verhalten; VAN BEMMELEN[2] speziell erwähnt auch bereits, dafs analog der von mir beim Zink beobachteten Erscheinung, beim Zugeben von Kali zu Zinnsäure sich letztere anfangs löste, dann aber als Coagulum fast vollständig wieder ausfiel.

Bleihydroxyd und Natronlauge.

Da bekanntlich aus Bleinitrat und Bleichlorid nur stark basische Salze gefällt werden, wurde nach SCHAFFNER aus Bleizucker ein Bleihydrat gefällt, das in der That keine Essigsäure enthielt. Die Bestimmungen des Bleis in der alkalischen Lösung (als Bleisulfat) ergaben:

[1] *Ann. chim.* 27, 145.

[2] *Journ. prakt. Chem.* 23, 384.

Versuch	Menge des Na in 20 ccm	Menge des Pb in 20 ccm	Pb : Na	Mol. Verdünnung des NaOH
1	0.2024 g	0.1012 g	1 : 18.0	2.27
2	0.3196 „	0.1736 „	1 : 16.6	1.44
3	0.5866 „	0.3532 „	1 : 14.9	0.785
4	0.9476 „	0.4071 „	1 : 20.9	0.485
5	1.7802 „	0.5170 „	1 : 22.6	0.258

Die Löslichkeit von Bleihydrat in Natron ist also immer relativ gering, namentlich im Vergleich mit der des nächst verwandten Zinns; sie wechselt ferner ebenfalls mit der Konzentration des Natrons, aber bei weitem nicht so stark, wie die des Zinks. Auch hier ist keine Proportionalität zwischen Konzentration und Löslichkeit wahrzunehmen; vielmehr zeigt die letztere ungefähr bei $v = 0.8$ ein Maximum, ähnlich der des Zinks.

Eine Wiederausscheidung des einmal gelösten Hydrats, wie sie für Zinkhydrat charakteristisch ist, tritt beim Bleihydrat nicht ein.

Ganz ähnlich fand bereits Ditte für viel konzentriertere (30 bis über 40%ige) Kalilauge die Löslichkeit des Bleihydroxyds je nach der Konzentration erheblich wechselnd.

Auch die von Herz neuerdings benützte Methode: Zusatz von Natronlauge zu Bleiacetatlösung bis zur Wiederauflösung der Fällung wurde schon von mir einmal zu einer Kontrolbestimmung verwendet, wobei auch ich bereits fand, dafs das Verfahren wegen der scharfen und nur langsam eintretenden Endreaktion mühsam und nicht ganz genau ist.

5 ccm Bleiacetatlösung mit 0.1183 Pb verbrauchten zur fast klaren Lösung 18 ccm Natronlauge mit 0.4320 NaOH. In dieser Lösung waren nach Abzug des an Essigsäure gebundenen Natrons, noch 0.3863 g NaOH und zwar in der Verdünnung $v = 1.5$ enthalten, die 0.1183 g Pb gelöst hatten; dies entspricht fast dem Verhältnis Pb : Na = 1 : 16 bei $v = 1.5$, in genügender Übereinstimmung mit dem in obiger Tabelle durch Analyse gefundenen Werte (1 : 16.6 bei $v = 1.44$).

Herz fand auf ähnliche Weise das Verhältnis zwischen Pb und K = 1 : 8.5—8.8, also eine fast doppelt so grofse Löslichkeit von Bleihydrat in Kali. Kali ist danach also in solchen konzentrierten Lösungen gegen Metallhydrate entschieden eine stärkere Base als Natron.

Folgerungen:

Alkalilösungen des Berylliumhydrats, Zinkhydrats, Zinnoxydulhydrats und Bleihydrats enthalten keine Verbindungen nach festen Verhältnissen (wie inzwischen noch genauer in der vorangehenden Arbeit von Hantzsch gezeigt worden ist), da die Menge der gelösten Metallhydrate sehr stark von der Konzentration der Lauge abhängt.

Von Zinkhydrat (und anscheinend auch von Berylliumhydrat), nicht aber von Zinn- und Bleihydrat, geht vorübergehend mehr Hydrat in Lösung als dem stabilen Zustande entspricht; solche Lösungen scheiden je nach der Konzentration viel Zinkhydrat spontan wieder aus.

Der Einfluſs der Konzentration der Lauge auf die Löslichkeit der Metallhydrate ist relativ gering beim Beryllium und Zinn, etwas bedeutender beim Blei und ganz auſserordentlich groſs beim Zink.

Zwischen der Konzentration des Natrons und der Löslichkeit der Metallhydrate besteht keine Proportionalität; meist lieſs sich bei einer bestimmten Konzentration des Alkalis annähernd entweder ein Löslichkeitsmaximum oder ein Löslichkeitsminimum nachweisen. Dies deutet darauf hin, daſs zwei chemische Prozesse von entgegengesetzter Wirkung in derartigen Lösungen vorhanden sind:

Erstens eine Abnahme der Alkalilöslichkeit bei steigender Verdünnung, die sehr einfach als Folge der mit zunehmender Verdünnung zunehmenden Hydrolyse der gebildeten Zinkate, Beryllate u. s. w. erscheint; zweitens eine Abnahme der Alkalilöslichkeit bei steigender Konzentration der Lauge. Dieselbe ist schwieriger zu erklären, dürfte aber vielleicht darauf beruhen, daſs die in Lösung befindlichen (durch Hydrolyse erzeugten) Metallhydrate durch das konzentrierte Alkali partiell anhydrisiert[1] und dann als solche abgeschieden werden. Hierauf deutet die Thatsache, daſs ungelöstes Zinnhydroxydul durch Übergieſsen mit sehr konzentriertem Natron schon in der Kälte in wasserfreies Zinnoxydul, und daſs frisch gefälltes, feuchtes Zinkhydroxyd beim Trocknen und Erwärmen (wie auch Herz fand) in eine in Alkali nicht oder nur schwer lösliche Modifikation übergeht, die vielleicht ein wasserärmeres Produkt ist, als das frisch gefällte, als solches nicht analysierbare Hydrat.

[1] Vergl. die folgende Notiz von A. Hantzsch.

Würzburg, Chem. Laboratorium d. Universität, Februar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1902.

Zur Deutung gewisser Modifikationen von Metallhydraten.

Von

A. Hantzsch.

In den vorangehenden Arbeiten ist die auffallende Thatsache mehrfach erwähnt und genauer untersucht worden, dafs sich gewisse Metallhydrate, namentlich Zinkhydroxyd, in frisch gefälltem Zustande leicht in Alkali lösen, aber aus diesen Lösungen unter gewissen Bedingungen mehr oder minder vollständig spontan wieder abscheiden und nun von Alkali viel schwerer aufgenommen werden. Ähnliches gilt von dem aus Alkalilösungen freiwillig ausgeschiedenen Thonerdehydrat, das anscheinend überhaupt seine Alkalilöslichkeit eingebüfst hat, vom Chromhydrat, das nach W. Herz[1] frisch gefällt vollkommen, getrocknet gar nicht mehr alkalilöslich ist, von Nickel- und Kobaltsulfid, die sich nach demselben Autor ähnlich gegen verdünnte Säuren verhalten, von den verschiedenen kolloïdalen Eisenhydroxyden, deren eine Modifikation sich sehr leicht, die andere nur sehr schwer in verdünnter Salzsäure löst u. s. w.

Diese Modifikationen werden, wohl wegen ihrer bisweilen sehr verschiedenen Reaktionsfähigkeit häufig als Allotropien, bisweilen sogar als Isomerien aufgefafst; nach meiner Ansicht sind diese Erscheinungen jedoch eher auf andere, teils physikalische, teils chemische Ursachen zurückzuführen.

Die meisten dieser Modifikationen unterscheiden sich von einander ganz ähnlich wie gelbes und rotes Quecksilberoxyd. Letztere sind aber bekanntlich weder isomer noch polymer, sondern besitzen nach Ostwald[2] nur infolge ihrer verschiedenen Dichte, bezw. Oberflächenenergie nicht nur verschiedene Löslichkeit, sondern auch verschiedene Reaktionsfähigkeit, die unter Umständen recht erheb-

[1] *Z. anorg. Chem.* 28, 344; 27, 390; 25, 155.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 495 u. 69; 18, 159.

lich divergieren kann. So ist schon bekannt, dafs gelbes, nicht aber rotes Quecksilberoxyd durch Kohlenoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur reduziert wird,[1] und dafs ersteres Oxalsäure beim Kochen sehr rasch, letzteres sehr langsam oxydiert;[2] so habe ich ganz analog konstatiert, dafs das gelbe Oxyd auch von Benzoësäure und unterphosphoriger Säure rapid, das rote Oxyd erst nach vielen Tagen in die weifsen unlöslichen Quecksilbersalze verwandelt wird; endlich, was wohl am auffallendsten ist, dafs frisch gefälltes gelbes Oxyd von wässeriger schwefliger Säure rasch gelöst und dann erst, bei genügender Konzentration, als weifses Sulfonat wieder abgeschieden wird, während das rote Oxyd von derselben Säure, ohne merklich in Lösung zu gehen, anscheinend direkt, aber auch viel langsamer in das weifse Salz verwandelt wird. Diese gröfsere Indifferenz zeigt schon dasjenige rote, bezw. gelbrote Oxyd, welches aus dem gelben durch Kochen unter Wasser erhalten wird.

Ganz ähnliche Unterschiede zeigen nun auch die oben erwähnten Metallhydrate gegenüber Alkalien; auch hier geht die geringere Reaktionsfähigkeit Hand in Hand mit zunehmender Dichte, bezw. abnehmender Oberfläche: die direkt aus saurer Lösung gefällten, reaktionsfähigsten Hydrate sind sehr voluminös; sie schrumpfen sehr stark beim Trocknen und vermindern dadurch ihre Alkalilöslichkeit (Zinkhydrat, Chromhydrat). Umgekehrt ist das aus alkalischer Lösung spontan ausgeschiedene, in Natron nur schwer lösliche Zinkhydrat ein feines, dichtes Pulver und das analog gefällte, in Natron (fast) unlösliche Aluminiumhydrat sogar mikrokrystallinisch. Und wie, gemäfs der schon längst gemachten Beobachtung von van Bemmelen,[3] der dichtere Zustand das Bindevermögen für Alkali verringert, so gilt dasselbe auch für die Säurelöslichkeit. Denn das sehr voluminöse, aus Grahams Kolloïdlösung gefällte Ferrihydrat löst sich sehr leicht in Salzsäure; das nach Péan de St. Gills durch Erhitzen von Ferriacetat erzeugte Hydrat, das sich aus seiner Pseudolösung sogar beim Stehen langsam spontan absetzt, also in dieser Lösung schon in viel dichteren Partikelchen suspendiert ist, wird von derselben Salzsäure kaum angegriffen.

Zu dieser rein physikalischen Ursache der verminderten Reaktionsfähigkeit könnte aber bisweilen noch eine zweite, chemische hinzu-

---

[1] Colson, *Compt. rend.* 132, 467.

[2] Koster und Stock, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 20, 304.

[3] *Journ. prakt. Chem.* 23, 392.

kommen. Die primär gefällten, voluminösen und reaktionsfähigeren Hydrate könnten wasserreicher, die sekundär, z. B. beim Trocknen oder Erhitzen (auch unter Wasser) gebildeten, dichteren und indifferenten Modifikationen könnten durch mehr oder minder rasch verlaufende Anhydrierung aus jenen hervorgehen. Obgleich sich solche Unterschiede wegen der gelatinösen Beschaffenheit und leichten Veränderlichkeit der primären Fällungen schon während des Trocknens schwerlich analytisch feststellen lassen, so sprechen doch verschiedene Umstände zu Gunsten dieser Annahme. Wenn z. B. das frisch gefällte Chromhydrat leicht, das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete kaum in Alkali löslich ist, so könnte man sehr wohl annehmen, dafs die primäre Form ein Hydrat — vielleicht von der Formel $Cr(OH_2)_6(OH)_3$ — sei, das sich beim Trocknen zu einem wasserreicheren Hydrat anhydrisiert. Denn da nach der neuesten Arbeit von A. Werner[1] aus den Tetraquodiamminchromsalzen $Cr{(NH_3)_2 \atop (OH_2)_4}X_3$ das entsprechende Hydrat $Cr{(NH_3)_2 \atop (OH_2)_4}X_3$ gefällt wird, so dürfte das aus den ihnen nahestehenden gewöhnlichen Hexaquochromsalzen $Cr(OH_2)_6X_3$ das primär gefällte, gewöhnliche Hydrat ganz analog das Hexaquochromhydrat $Cr(OH_2)_6(OH)_3$ sein und sich erst beim Trocknen anhydrieren. Solche Anhydrierungen können aber sogar noch in Berührung mit der Lösung, und zwar namentlich in alkalischer Lösung eintreten; denn gerade Alkalien wirken nachgewiesenermafsen auch unter solchen Bedingungen wasserentziehend, namentlich auf schwach saure Hydrate, deren Alkalisalze in wässeriger Lösung partiell in freies Alkali und (primär gelöst bleibende) Metallhydrate hydrolysiert sind. So sei zu den bekannten anorganischen Beispielen der spontanen Abscheidung von mehr oder minder anhydrisiertem Bleihydrat und Zinnoxydulhydrat aus sehr konzentrierten alkalischen Lösungen ein besonders überzeugender analoger Fall einer organischen Säure hinzugefügt: Chinondioxim, $C_6H_4(NOH)_2$ wird aus seiner alkalischen Lösung langsam, aber sehr weitgehend und unter zunehmender Bildung von freiem Natron als Anhydrid $(C_6H_4{<}{N \atop N}{>}O)_n$ abgeschieden.[2]

Ganz analog könnten sich also die eingangs erwähnten Erscheinungen z. B. in einer alkalischen Zinklösung abspielen: das

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 289.

[2] Hantzsch und Farmer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 3107.

anfangs nur in relativ geringer Menge vorhandene, vielleicht gröſstenteils kolloïdal gelöste Metallhydrat wird zuerst durch Ausscheidung entfernt, dann durch Verkleinerung der Oberfläche und partielle Anhydrisierung indifferenter; infolge dieser Störung des Gleichgewichtes wiederholt sich der Vorgang in dieser Lösung und kann schlieſslich zu einer fast vollständigen Entfernung des Hydrates aus der Alkalilösung und zum Übergang in eine dichtere, inaktivere Modifikation führen.

Nach meiner Ansicht sind also die meisten Modifikationen von Metallhydraten nicht auf Isomerie oder Polymerie (Allotropie), sondern auf die physikalische Veränderung der Oberfläche, manchmal wohl auch auf die chemische Veränderung des Hydratzustandes zurückzuführen.

Würzburg, Chemisches Labor. d. Universität, Februar 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1902.

Das System Wismutoxyd, Salpetersäure und Wasser.

Von

G. M. Rutten.

Mitgeteilt durch J. M. van Bemmelen.

Mit 19 Figuren auf 3 Tafeln.

Nachdem Herr C. Hoitsema (1895)[1] im hiesigen Laboratorium die Gleichgewichte im System ($HgO—SO_3—H_2O$) untersucht hatte, hat Herr G. M. Rutten (1900) dasselbe für das System ($Bi_2O_3—N_2O_5—H_2O$) gethan.[2] Die Ergebnisse dieser letzten Untersuchung wünsche ich im folgenden mitzuteilen.

---

[1] *Z. phys. Chem.* 17, 651.

[2] Am 13. Juli 1900 publiziert in seiner Chem. Inauguraldissertation: Onderzoek omtrent de Bismutnitraten en de evenwichten in het stelsel Bismutoxyde, salpeterzuur en water. Leiden — Eduard Ydo. (120 bladzijden).

Erster Abschnitt.

Historische Einleitung.

Im Jahre 1600 hat Libavius schon erwähnt, dafs eine Lösung von Wismutoxyd in Salpetersäure durch Wasser zersetzt wird, und Leméry hat in seinen „Cours de Chimie (1681)“ die Bereitung des „Magistère de Bismut“ beschrieben, welches zum Schminken benutzt wurde. Er löste Bi in Salpetersäure, fällte es mit einer NaCl-Lösung, und wufste schon, dafs der Niederschlag mehr Gewicht hatte als das Metall: „que cela vient de quelque partie de l'esprit de nitre, qui y est restée nonobstant la précipitation et la lotion.“ Odier war der erste, der im Jahre 1786 das Magisterium als Medikamentum anwandte.[1] Daher ist die Bereitung und chemische Zusammensetzung schon früh ein Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Dafs über die Zusammensetzung noch sehr lange Streit geführt wurde, ist daran zuzuschreiben, dafs 1. die Bestimmung der Salpetersäure neben Wasser viele Beschwerde hatte, 2. die Salze durch Wasser zersetzt werden, und die Mutterlauge also nicht durch Wasser zu entfernen war.

Im folgenden werden die Formeln, zur Abkürzung, geschrieben wie folgt:

Die neutralen Salze $S n$ (n = Mol. Hydratwasser).
Die basischen Salze $B_{1-n_1-n_2}$ (n_1 = Mol. N_2O_5 n_2 = Mol. H_2O).

Die prozentischen Analysezahlen der verschiedenen Chemiker sind allen von Herrn Rutten nach den neuen Atomgewichten von Bi (208^5) und Ba (139.4) umgerechnet[2] (N = 14) und aufserdem in Mol. berechnet. Die Molekülzahlen sind in den Formeln geschrieben, ohne sie abzurunden.[3] Die Litteraturquellen sind in dem Verzeichnis auf S. 405 angegeben, und mit Folgenummern versehen, die im folgenden jedesmal zitiert sind.

---

[1] Gegen Magenleiden, Epilepsie, hysterische und hypochondrische Anfälle u. s. w.

[2] In den hundert Analysen von Janssen wird der Gehalt an N_2O_5 dadurch 0.2 bis 0.4 % höher. Die Analysen von Becher und Duflos erhalten nur im zweiten Dezimal eine Änderung.

[3] Dadurch ist gleich zu ersehen, wieviel das aus den prozentischen Zahlen berechnete Verhältnis der Komponenten von der angenommenen Formel abweicht. Z. B.: die berechnete Formel $S_{1-2.9-10.2}$ bedeutet, dafs 0.1 Mol. N_2O_5 zu wenig und 0.2 Mol. H_2O zu viel gefunden ist für die Formel S_{1-3-10}.

Berzelius, der die Formel BiO für das Oxyd annahm, gab für die Zusammensetzung des neutralen Salzes $BiO.N_2O_5 - 3H_2O$, welche nach dem neuen Atomgewichte des Wismuts = $Bi_2O_3.3N_2O_5.9H_2O$ ist.[1]

Im Jahre 1848 analysierten Heintz (13) und Gladstone (12), im Jahre 1865 Ruge (25) dasselbe, und fanden die Zusammensetzung 1—3—10. Janssen (1851) und selbst Yvon (28) noch im Jahre 1877 fanden einen anderen Wassergehalt. Jedoch die Analysen der drei ersten sind viel besser als die von Janssen und Yvon.

Über die basischen Salze ist ein langer Streit geführt, nämlich zwischen Becker und Janssen, und ist die Zusammensetzung derselben bis jetzt noch nicht endgültig entschieden.

Zur richtigen Beurteilung der Ergebnisse früherer Forscher mufs man die folgenden Punkte beachten:

1. Wie lange das untersuchte Salz ausgewaschen ist. Buchner (6) hat schon bemerkt, dafs das Magisterium durch Auswaschen zersetzt wird, und Heintz (10), Dulk (11), Ruge (25), (Yvon 28) haben angezeigt, dafs das Auswaschen grofsen Einflufs auf die Zusammensetzung hat.

2. Nach welcher Methode analysiert ist. Das Bi_2O_3 ist durch Glühung bestimmt, was gute Resultate giebt. Die Salpetersäure ist durch Gladstone und Heintz nach einer guten Methode bestimmt (Reduktion zu N). Doch fast alle anderen Forscher haben die Salpetersäure nach einer nicht fehlerfreien Methode bestimmt. Sie kochten die Substanz mit $BaCO_3$ und fällten das gebildete $Ba(NO_3)^2$ als $BaSO_4$. Nun bildet das getrocknete, oder selbst das feingeriebene $BaCO_3$ oft Klümpchen, die schwer auszuwaschen sind; aufserdem ist das $BaCO_3$ nicht unlöslich in warmem Wasser.

Becker[2] hat selbst diese Fehler erkannt und teilt mit, dafs er darum das Auswaschen des $BaCO_3$ beendete, wenn das Waschwasser mit H_2SO_4 eine Trübung gab, die ebenso stark war als die Trübung, welche er erhielt im Wasser, womit er $BaCO_3$ selbst auswusch. Janssen benutzte bei seinen hundert Analysen immer dieselbe Menge Salz (25 Grän), dieselbe Menge $BaCO_3$, und dieselbe Menge kochendes

[1] In Berzelius' Lehrbuch, deutsche Übersetzung von Wöhler, ist irrtümlich angegeben $1H_2O$ (3. Auflage, 1835, Bd. IV, S. 540). Aus der Abhandlung von Berzelius im Jahre 1812 (3) ergiebt es sich, dafs er 3 Mol. Wasser annahm. (S. 286—287.)

[2] *Arch. Pharm.* [2] 55, 41.

Wasser zum Auswaschen; dadurch wurde jedoch der Fehler nicht aufgehoben.[1] Auch gesteht er, dafs die gröberen Krystallchen der basischen Salze oft nicht vollständig durch das $BaCO_3$ angegriffen wurden.

3. Die Art des Trocknens. Das geschah entweder über Schwefelsäure oder Kali, oder durch Erhöhung der Temperatur. JANSSEN teilt mit, dafs er alle Salze im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet hat, bis zum konstanten Gewicht. Nun hat es sich ergeben, dafs das Salz, welches das erste Produkt der Einwirkung von Wasser auf S_{10} ist, auf diese Weise nicht unzersetzt bleibt (siehe S. 354). Auch durch Erwärmung wird ein Salz oft zersetzt, wie es HEINTZ erfuhr, als er B_{1-1-2} bereitete und bei 120° trocknete.

Alle diese Fehler machen die aufgestellten Formeln fraglich. Als dann auch die Zahlen aller bis jetzt gemachten Analysen in einer Tabelle nach dem abnehmenden Gehalt von N_2O_5 angeordnet wurden, auf 1 Mol. Bi_2O_3 berechnet, kamen in den zwei ersten Dezimalen alle Werte von N_2O_5 zwischen 1.0 und 0.50 vor.[2]

Die folgende kurze Darstellung der Untersuchungen über die basischen Salze wird die Unsicherheit ihrer Zusammensetzung anzeigen.

DUFLOS (4) war im Jahre 1833 der erste, der das Magisterium Bismuthi analysierte. Er behandelte 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser, filtrierte nach zwei Stunden, wusch jedoch ab, bis das Waschwasser keine Salpetersäure mehr löste, und trocknete bei 100°. Er erhielt dann auch $B_{4-2.96-8.36}$. Er bemerkte schon, dafs bei Einwirkung von weniger Wasser ein Teil des Salzes in Lösung ging und sich nachher in Schüppchen (das jetzige B_{1-1-2}) absetzte, und dafs kochendes Wasser das basische Salz weiter zersetzte. Im Jahre 1836 bewies HERBERGER (5), dafs die Produkte von Wasser auf S_{10}, und auf die Salpetersäurelösung von S_{10}, identisch waren (4—3.08—7.40 und 4—3.08—7.68). Er

---

[1] *Arch. Pharm.* [2] 68, 132. JANSSEN schreibt: „Wodurch der Fehler, welchen die nicht vollkommene Unlöslichkeit des $BaCO_3$ verursachte, kompensiert wurde". Der Fehler wird hierdurch nicht kompensiert, sondern nur in allen Analysen von gleicher Gröfse.

[2] Z. B.: mehr als 10 Werte zwischen 1 und 0.9, mehr als 20 zwischen 0.9 und 0.8 (0.85, 0.84, 0.83, 0.82^6, 0.81^9, 0.81^6, 0.80^6, 0.80^4), ebensoviel zwischen 0.8 und 0.7 (0.79, 0.78^4, 0.77, 0.76^9, 0.75^9, 0.74, 0.71^5—0.70^3); einige zwischen 0.7 und 0.6; einzelne selbst unter 0.5 (das Salz 2—1—?) 0.42, 0.38, 0.17. Der Wassergehalt zeigt noch gröfsere Schwankungen.

wusch wieder so lange aus wie DUFLOS, und trocknete im Schatten. BUCHNER (6) machte auch im Jahre 1836 auf die Zersetzung durch Auswaschen aufmerksam.

Die Bereitung von B_{1-1-1} durch Erhitzung von S_{10} bei 78° gelang zuerst GRAHAM im Jahre 1839 (8), und wurde im Jahre 1848 bestätigt durch GLADSTONE (12), der einige Stunden auf 150° erhitzte,[1] im Jahre 1865 durch RUGE (26), und im Jahre 1877 durch YVON (28). BECKER erhielt es im Jahre 1848 durch Erhitzung der Schüppchen auf 100°.

Die übrigen Untersuchungen über die basischen Salze betreffen fast alle die Produkte, welche durch Einwirkung von Wasser entstehen, weil man allmählich bemerkte, dafs diese, obgleich krystallinisch, verschiedene Zusammensetzung bekommen konnten. Daher wurde der Einflufs nachgespürt 1. von der Menge Wasser, 2. von der Temp. des Wassers, 3. von dem Verbleiben der Krystalle unter der Mutterlauge, 4. von dem Auswaschen mit kaltem, warmem oder kochendem Wasser, kürzer oder länger.

Im Jahre 1844 bestätigte DULK (11), dafs das basische Salz durch Wasser aus S_{10} erhalten, identisch war mit dem aus der Salpetersäurelösung erhaltenen; da er jedoch das Präparat (die Schüppchen) von der Mutterlauge durch Absaugen und Trocknen zwischen Filtrierpapier und über $CaCl_2$ befreite, erhielt er B_{1-1-2}.[2] Er bewies weiter, dafs dieses basische Salz durch Behandlung mit 20 Teilen kalten Wassers überging in 1—0.70—2.02, und dafs S_{10} mit 20 Teilen kochenden Wassers überging in 1—0.76—1.9 (=4—3.04—7.6). Das letztere basische Salz gab mit 20 Teilen Wasser aufs neue gekocht ein noch basischeres Salz: 1—0.54—2.1 (= 2—1—4). GLADSTONE betrachtete dann auch im Jahre 1848 (12) das Magisterium als ein Gemisch von zwei oder mehr basischen Salzen. Auch durch die Einwirkung von Wismut auf die sauere Lösung von S_{10} hat man versucht ein basisches Salz zu bereiten,

---

[1] Die Analyse von HEINTZ ist sehr genau ausgeführt. Er bestimmte das Wasser in Substanz (durch Glühen des Salzes in einem gläsernen Rohre, mit Kupfer gefüllt, und Auffangen durch $CaCl_2$), die Salpetersäure als Stickstoff. Er erhielt 1—1.00⁵—1.05°.

[2] Er behandelte 1 Teil S_{10} mit 20 Teilen Wasser. Das Trocknen über $CaCl_2$ mufs er nur kurze Zeit fortgesetzt haben. Er analysierte mit $BaCO_3$, und erhielt:

aus S_{10}	1—0.91 —2.16
aus der Salpetersäurelösung	1—0.91⁵—2.22.

weil BERZELIUS behauptet hatte, dafs ein anderes krystallinisches Salz dabei entstehe. DULK erhielt jedoch Krystalle, die augenscheinlich von S_{10} abwichen, doch krystallographisch dieselben waren. BECKER dagegen (14, 1848) erhielt auf diese Weise 1—0.95—1.8 (= 1—1—2), was viel wahrscheinlicher ist.

Im Jahre 1848/51 fanden die ausführlichen Untersuchungen von BECKER (14) und JANSSEN (16 u. 17) über das Magisterium und die basischen Salze statt. Sie beschrieben und bildeten zuerst ab die Krystalle oder amorphen Stoffe, welche sich bei verschiedenen Methoden von Bereitung absetzen (mit Wasser, viel oder wenig, warm oder kalt, in Berührung mit der Mutterlauge u. s. w.), und analysierten alle diese Produkte. Sie leiteten daraus die Existenz der folgenden basischen Salze ab:

BECKER	1—1—2,	6—5—9,	5—4—9,	4—3—9,	5—3—8.
JANSSEN	1—1—2,		5—4—9,		5—3—6.[1]

Darauf folgte ein heftiger Angriff von WIGGERS (1851, 18) der behauptete, es bestehe nur ein einfaches basisches Nitrat, und das Magisterium 5—4—9 von BECKER und JANSSEN wäre ein Gemisch von $Bi_2O_3.3N_2O_5$ mit einem Hydrat $Bi_2O_3.3H_2O$. Diese Behauptung war jedoch durch keine experimentellen Beweise gestützt. JANSSEN (20, 21) und BECKER (22) beantworteten im Jahre 1854 diesen Angriff durch neue Bestimmungen, wobei sie gröfstenteils bei ihren Ansichten beharrten. BECKER meinte noch ein neues basisches Salz (nicht in Zusammensetzung, jedoch in Eigenschaften) gefunden zu haben, das er β-Subnitrat nannte; JANSSEN nahm nun auch das Salz 4—3—9 an, und betrachtete das Magisterium als eine Verbindung von $Bi_2O_3.N_2O_5$ mit $(Bi_2O_3)^2(H_2O)^3$ in verschiedenen Verhältnissen.[2]

Alle diese Untersuchungen haben die Zusammensetzung der basischen Salze nicht erklärt. Die Analysen waren überdies zu ungenau. Ich komme unten auf dieselben gelegentlich zurück.

Die Arbeiten der folgenden Forscher, LAURENT (1852, 19), RUGE (1865, 25) und LÜDDECKE (1866, 26) und viele Jahre später von YVON (1877, 28) haben kein neues Licht gebracht.[3]

---

[1] Dieses Salz 5—3—6 erhielt er durch Neutralisation mit Ammoniak.

[2] BECKER, und ebenso JANSSEN stellten in diesen Abhandlungen allerhand komplizierte chemische Formeln auf, die schon damals wertlos scheinen mufsten.

[3] LAURENT meinte, dafs seine Analyse des erst entstehenden Salzes (die

Schließlich hat DITTE im Jahre 1874 (27), in Nachfolgung von BERTHELOT eine Arbeit gemacht, die einen ersten Versuch darstellte, um Gleichgewichtszustände kennen zu lernen. Er versuchte zu bestimmen: 1. die Grenzstärke der Salpetersäure, unter welcher S_{10} zersetzt, und über welcher es unzersetzt sich löst; 2. die Löslichkeit desselben in Salpetersäure von zunehmender Stärke, — beides bei einer gewissen Temperatur. Für die Grenzstärke bei 12° fand er: 83 g N_2O_5 in 1 Liter, und für die Löslichkeit (bei graphischer Vorstellung) eine regelmäßsig verlaufende Kurve. Wenn die Grenzstärke erreicht wurde, und ein basisches Salz entstand, änderte die Löslichkeit auf einmal bedeutend, und bekam die Kurve also einen Knick. Daſs die Grenzstärke mit der Temperatur wächst, leitete er daraus ab, daſs eine klare Lösung von S_{10} bei Erwärmung ein krystallinisches basisches Salz absetzt, das bei Abkühlung sich wieder löst.

Auch für das basische Salz 1—1—1 bestimmte er die Grenzstärke der Salpetersäure, und zwar bei 100° auf 4.5 g N_2O_5 im Liter. Er wählte 100°, weil das Salz sich nur wenig bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzt.[1]

Schüppchen) auf die Zusammensetzung 1—1—2 wies, jedoch aus seiner Beschreibung ist viel eher abzuleiten, daſs er 6—5—9 unter den Händen gehabt hat. RUGE nahm nur drei basische Salze an:

a) 1—2—1
b) 1—1—1 oder 1—1—2
c) 2—1—1

und hält die Salze, wobei er eine Zusammensetzung zwischen b und c erhielt, z. B. 5—4.0—7.0 (durch Erhitzung von 1 Teil b) mit 50 Teilen Wasser bei 90° während einer halben Stunde) und 6—5.1—8.8 (aus der Lösung krystallisierend) für Gemische von b und c.

LÜDDECKE erhielt als Endprodukt der Wirkung von Wasser auf S_{10} ein Salz 1—0.65—0.71, also annähernd 2—1—1.5.

YVON bereitete 1—1—1, ließs es längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung und behauptet, daſs es dadurch in 1—1—0.5 übergeht. Da er jedoch nicht erwähnt, wie er es getrocknet hat, so ist diese Mitteilung wertlos. Noch weniger Wert hat seine Behauptung, daſs das Salz 1—0.38—0.84 = 11—5—11 sich durch Gegenwart eines Alkali's bilden sollte.

[1] Er nimmt an, daſs das basische Salz durch viel Wasser zersetzt wird zu $(Bi_2O_3)^2N_2O_5$, und also nur zwei basische Salze bestehen, welche im Magisterium als Gemisch vorkommen. Seine Behauptung, daſs das erste basische Salz 1, 2, 3 oder 4 Mol. H_2O enthalten sollte, je nach der Temperatur wobei es getrocknet wird, beruht auf keinen Analysenzahlen, und ist schon lange durch früherere Untersuchungen widerlegt.

Da es DITTE bei diesen Versuchen an einem theoretischen Leitdraht gänzlich fehlte, konnten dieselben keine brauchbaren Ergebnisse liefern. Eine Untersuchung über die Gleichgewichte in dem System von Wismutoxyd, Salpetersäure und Wasser ist erst nach der Einführung der Phasenlehre durch BAKHUIS ROOZEBOOM möglich geworden.

Zweiter Abschnitt.

Methode von Bereitung und Analyse.

Zur Bereitung der Lösungen wurde das reine Salz S_{10} (oder eines der anderen Salze) in Flaschen mit gut schliefsenden Stopfen während 5 Stunden geschüttelt in einem Wasserbade, dessen Temperatur bis auf $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten wurde. Die Proben für die Analyse wurden mit allen nötigen Vorsorgen herauspipettiert. Wenn die Lösung nicht schnell genug nach dem Schütteln sich klärte, was namentlich der Fall war, wenn S_{10} oder wenn Bi_2O_3 mit wasserfreier Salpetersäure behandelt wurde, wurde am Ende einer mit einem Hahn versehenen Pipette, ohne Spitze, der dicht am Ende eine Verengung besafs, eine Asbestproppe eingebracht, um die durch eine Wasserstrahlpumpe aufgesogene Lösung zu filtrieren. Dann wurde der Hahn geschlossen und der Teil unter der Verengung mit der Asbestproppe abgebrochen. Die feste Phase, die bei den Versuchen in den Lösungen sich bildete, wurde immer mikroskopisch untersucht, bei der Temperatur des Versuches. Dazu diente der von VAN EYK beschriebene Apparat für Temperaturen über 20°.[1]

Aus den Lösungen wurde das Wismutoxyd mit einer titrierten Kalilösung gefällt. Der anfänglich kolloïdale voluminöse Niederschlag (Hydrogel von Bi_2O_3) wurde durch Kochen mit der Kalilösung in ein schweres krystallinisches Pulver umgesetzt, das unschwer zu filtrieren und auszuwaschen ist.

Für diese Umsetzung darf die Kalilösung nicht zu verdünnt sein; sie war halbnormal. Wenn die abgewogene Lösung vor dem Versetzen mit Kalilösung Krystalle abgesetzt hat, so kann man diese durch eine abgewogene Menge titrierter Salpetersäure wieder in Lösung bringen, doch mufs diese Säure ziemlich stark sein und dabei mit der Lösung erhitzt werden. Es genügt jedoch die Krystalle in einem Agatmörser fein zu reiben, und dann mit Kali zu

[1] C. VAN EYK, Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von KNO_3 und $TlNO_3$ (1892). *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 446.

kochen. Werden sie nicht feingerieben, dann behalten sie beim Kochen mit Kali ihre Krystallform; sie stellen also Pseudokrystalle dar, und enthalten, wie eine Untersuchung lehrte, keine Salpetersäure mehr. Der gläserne Kolben wurde durch die kochende Kalilösung nicht merkbar angegriffen, so dafs dadurch kein Fehler in der Säurebestimmung entstand. Ein Goochtiegel wurde benutzt. Da es sich ergeben hatte, dafs Bi_2O_3 nicht unlöslich in warmer Kalilösung ist, jedoch bei Abkühlung sich wieder absetzt, wurde die Lösung wenigstens 18 Stunden hingestellt vor dem Filtrieren. Der Goochtiegel wurde erst bei 150° getrocknet und dann geglüht, indem er in einen gewöhnlichen Tiegel gestellt wurde, um die reduzierende Wirkung der Flamme auf das Bi_2O_3 zu verhindern.

Das Filtrat wurde mit titrierter Schwefelsäure zurücktitriert, um die Salpetersäure zu bestimmen. Diese Bestimmung, namentlich wenn es die Analyse einer festen Phase galt, geschah mit der gröfsten Genauigkeit. Die Flüssigkeiten wurden nicht allein gemessen, sondern alle gewogen, denn um die Zusammensetzung der basischen Salze zu bestimmen, war eine möglichst grofse Genauigkeit in der Bestimmung von N_2O_5 und von Bi_2O_3 nötig.[1] Es war mir bei dem

[1] Zur Beurteilung der erreichten Genauigkeit teile ich die folgenden Zahlen mit:

Die Stärke der Schwefelsäure (womit zurücktitriert wurde) wurde mafs- und gewichtsanalytisch bestimmt. (Indikator Phenolphtaleïn). Für jeden Versuch wurde nicht weniger abgewogen als 25 g. Alle Flüssigkeiten wurden auch bei diesen Versuchen gewogen (nicht gemessen).

I. Mafsanalytisch:

Eine $^1/_{10}$-norm. NaOH-Lösung wurde titriert mit $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure. Aus 4 Bestimmungen, die unter einander nicht mehr als 0.0001 abwichen, wurde erhalten dafs:

	mg-Mol.	
1 g Natronlösung enthielt	0.109^6 NaOH	
Mit dieser Lösung wurde die Schwefelsäure titriert. Es ergab sich:		
1 g Schwefelsäure enthielt:	0.250^1 H_2SO_4 0.250 H_2SO_4	Mittel aus fünf Bestimmungen

Die Kalilösung, welche zur Fällung des Bi_2O_3 aus den später analysierten Lösungen dienen mufste, wurde mit $^1/_{10}$-normaler Oxalsäure titriert, und ergab, dafs 1 g Kalilösung enthielt 0.4902 mg Mol. KOH. Damit wurde die Schwefelsäure titriert; wonach:

Studium der früheren Untersuchungen genügend deutlich geworden, dafs die Salpetersäurebestimmungen nicht genau genug gewesen waren. Die Kontrollebestimmungen erwiesen, dafs die angewandten Methoden zuverlässige Zahlen ergaben.[1]

	mg-Mol.
1 g Schwefelsäure enthielt	{ 0.250^0 H_2SO_4 / 0.249^9 H_2SO_4
II. Gewichtsanalytisch:	
Die Fällung mit $BaCl_2$ aq ergab, dafs:	
1 g Schwefelsäure enthielt	{ 0.249^4 H_2SO_4 / 0.250^0 H_2SO_4

Mittel aus den sechs Bestimmungen: 0.2499^0 mg-Mol.

Für die Stärke der Schwefelsäure konnte also genommen werden die Zahl 0.250^0 mg Mol., mit einer Unsicherheit von 0.0001 mg Mol. auf jedes Gramm der Säure. Bei den Analysen wurde nach der Fällung des Bi_2O_3 mit dieser Kalilauge, das Übermafs von Kali mit der Schwefelsäure zurücktitriert. Dabei wurde Methylorange als Indikator benutzt, weil diese sowohl das freie als das an CO_2 gebundene Kali anzeigt, und die Kalilauge immer bei dem Gebrauch CO_2 anzieht. Also mufste die Stärke der Kalilauge noch bestimmt werden mit Methylorange als Indikator. In sieben Bestimmungen mit 25 bis 100 g der Schwefelsäure wurde erhalten:

1.008—1.009 g Kalilösung neutralisierten 1 g Schwefelsäure.

Das Mittel der sieben Bestimmungen war 1.008^2 g.

Also enthielt: 1 g der Kalilösung . . . 0.4960 mg Mol. KOH.

Das Wasser in den Salzen wurde bei den Analysen aus dem Verlust berechnet.

[1] Eine Menge Wismutkarbonat, dessen Gehalt an Bi_2O_3 durch Glühen bestimmt war, wurde gelöst in einer gewogenen Menge titrierter Salpetersäure, und daraus der Gehalt an Bi_2O_3 und an N_2O_5 berechnet (a). In dieser Lösung wurden nach den auf Seite 349—350 beschriebenen Methoden das Bi_2O_3 und das N_2O_5 bestimmt (b), und überdies noch das Bi_2O_3 durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Residuums.

In 1 g der Lösung.

	Berechnet (a)	Erhalten (b)	Erhalten (c)	Mittel
Bi_2O_3	0.0148 g	{ 0.0149 g / 0.0149 g / 0.0148 g	0.0150 g / 0.0149 g / 0.0148 g	} 0.0149 g
N_2O_5	0.4108 g	{ 0.4103 g / 0.4098 g		} 0.4100^5 g

Dafs die kleine Differenz bei den Bestimmungen der Stärke der Schwefelsäure unbedeutend ist für die Berechnung der Formel der Verbindung, macht die folgende Berechnung anschaulich:

Die Analyse von denjenigen festen Phasen, welche sich in einer stark sauren Lösung bildeten und von ihrer Mutterlauge nicht zu trennen waren, und wobei sowohl die Krystalle wie die Mutterlauge äufserst hygroskopisch waren, gelang sehr gut nach SCHREINEMAKER's Methode,[1] welche jetzt im hiesigen Laboratorium angewandt wird. Aus der Versuchsflasche wurde eine Menge klare Flüssigkeit abpipettiert, gewogen und analysiert. Dann wurde die rückständige Flüssigkeit so weit als möglich entfernt, und ein Teil des Krystallbreis in ein Wägegläschen gebracht, gewogen und analysiert. Dieselbe Operation wurde wiederholt mit einer anderen Lösung, welche sich bei derselben Temperatur mit der nämlichen festen Phase in Gleichgewicht gestellt und eine andere Zusammensetzung erhalten hatte. Die beiden Lösungen ergaben also zwei verschiedene Punkte (*a* und *b*) auf einer Isotherme mit derselben festen Phase, welche graphisch in dem bekannten gleichzeitigen Dreieck (Fig. 16) eingetragen wurden; die beiden Analysen der feuchten Krystalle ergaben zwei andere Punkte (*c* und *d*) im Dreieck.[2] Weil der Punkt, welcher der Zusammensetzung der festen Phase entspricht, auf der Gerade liegt, welche durch *a* und *c*, oder durch *b* und *d* gezogen wird, so mufs der Schnittpunkt der beiden Geraden dieser Punkt sein. Dieser Schnittpunkt konnte im Dreieck ausgemessen oder auch algebraisch berechnet werden. War das Verhältnis zwischen N_2O_5 und Bi_2O_3 in der festen Phase schon bekannt, und mufste nur die Molekülzahl des Wassers bestimmt werden, so genügte es den Schnittpunkt einer einzigen Gerade mit der Linie zu bestimmen, welche von *A* aus nach der gegenüber liegenden Seite (*BC*) des Dreiecks derart gezogen wird, dafs sie diesem Verhältnis entspricht. Denn auf dieser Linie liegen alle Hydrate des Salzes, welches dieses Verhältnis von Bi_2O_3 zu N_2O_5 besitzen.

Als 2.5 g eines basischen Salzes mit Hilfe der auf Seite 350 (Bemerkung 1) bereiteten Lösungen analysiert wurde, berechnete man 16.06 °/₀ N_2O_5, wenn der niedrigste Wert der Stärke der Schwefelsäure (0.2494 mg Mol. in 1 g), 16.09 °/₀ N_2O_5, wenn der höchste Wert der Stärke der Schwefelsäure (0.2501 mg Mol. in 1 g) in Rechnung gebracht wurde.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 81.

[2] Im Dreieck *ABC* (Fig. 16) sind als Koordinate die Prozentzahlen der Analysen genommen (nicht die Molekülzahlen) berechnet auf 100 zusammen. Das hohe Atomgewicht des Wismuts ist Ursache, dafs die Prozentzahlen gewählt wurden.

Zum Beweise, dafs diese Methode genaue Resultate giebt, wurde die Zusammensetzung der festen Phase in Versuch 24 (Tabelle X, S. 386) nach derselben bestimmt.

	Lösung	Krystallbrei
Bi_2O_3	11.66	39.95
N_2O_5	46.62	36.21
H_2O	41.72	22.84

woraus die Zusammensetzung berechnet ist:

$$Bi_2O_3\,3.0\,N_2O_5\,10.1\,H_2O.$$

Die feste Phase war also 1—3—10, das gewöhnliche neutrale Salz.

Die Genauigkeit der Analysen erheischte eine ziemlich grofse Menge der zu analysierenden Stoffe. Bei allen Versuchen wurde abgewogen für die Analyse der flüssigen Phasen 7—12 g, der festen Phasen $1^1/_2$—3 g, des Krystallbreies 7—14 g.

Dritter Abschnitt.

Die Wismutnitrat-Salze.

§ 1. Die Hydrate des neutralen Salzes $Bi_2O_3.(N_2O_5)^3$.

a) Das Salz mit $10H_2O$, (S_{10}).

Die Zusummensetzung ist schon seit lange bekannt, denn Heintz fand im Jahre 1848 (18) das Verhältnis der drei Komponente 1 : 2.8 : 9.9; Gladstone fand im selben Jahre (12) 1 : 2.91 : 10 und Ruge (26) im Jahre 1865 1 : 3.01 : 10.0.[1] Bei einer Analyse (siehe oben) wurde gelegentlich dasselbe Verhältnis gefunden 1 : 3.0 : 10,1. Das Salz krystallisiert aus salpetersaurer Lösung in triklinen Krystallen, die einen Auslöschungswinkel von 26° besitzen.

Es besitzt keinen wahren Schmelzpunkt, wie früher von Schwanert[2]

---

[1] Die Analysen von Janssen im Jahre 1851 (16), der für die vierseitigen prismatischen Krystalle 1—3—9 fand, und für die dicken vierseitigen Säulen mit abgestumpften Endseiten 1—3—12, sind zu verwerfen. Eine spätere Analyse von Yvon (28) vom Jahre 1877 ergab irrtümlich 1—3—11. Heintz hatte im Jahre 1844 (10) gefunden 1—3—9.

[2] Lehrbuch d. pharm. Chemie 1883, II, S. 603.

(bei 80—100°) und von SCHMIDT[1] angegeben ist (bei 73°), sondern zersetzt sich bei 75.5° in eine Flüssigkeit und das basische Salz $Bi_2O_3.N_2O_5.H_2O$. Schon bei 72° tritt scheinbar eine Schmelzung auf.

Eine nähere Untersuchung lehrte, daſs diese Erscheinung nur einer kleinen Menge den Krystallen anhängender Mutterlauge zuzuschreiben ist. Bei Erhitzung bis auf 72° wird ein wenig Flüssigkeit sichtbar, und bleibt eine groſse Menge Krystalle bestehen, wenn man die Temperatur von 72° eine längere Zeit konstant hält. Wie später mitzuteilen, nimmt die Löslichkeit des Salzes S_{10} mit der Temperatur sehr stark zu, so daſs bei 72° die gesättigte Lösung in Wasser wenig verschieden ist vom Salze selbst. Eine sehr kleine Menge Wasser der anhängenden Mutterlauge genügte also, um bei 72° eine groſse Menge Salz zu lösen. Diese Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgesogen, wodurch auch die anhängende Mutterlauge entfernt wurde. Die überbleibenden Krystalle erfuhren von 72—75.5° keine Änderung, und zersetzten sich danach bei 75.5° in eine Flüssigkeit und das basische Salz B_{1-1-1}.

Die Dampfspannung des Salzes bei ± 15° beträgt ± 8.3 mm, denn bei 8.1 mm verliert es Krystallwasser, und bei 8.7 mm absorbiert es Wasser und zerflieſst. Um zu untersuchen, ob es bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserverluste in ein niedriges Hydrat übergehen kann, wurde die im hiesigen Laboratorium gebräuchliche Methode befolgt. Eine Menge von 10 g Salz (S_{10}) wurde hinter einander über Schwefelsäure verschiedener Stärke gestellt, von 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 mm Dampfdruck, zuletzt über konzentrierte Schwefelsäure, und zwar jedesmal so lange, bis das Gewicht während 2—3 Tagen nicht merkbar abnahm. Dazu war erst ungefähr eine Woche, später eine längere Zeit nötig. In drei Monaten betrug der Verlust 1.5 H_2O und war also der Wassergehalt nur bis auf ± 8.5 Mol. abgenommen. Über konzentrierte Schwefelsäure verlor es dann noch in einem Monat 2.3 Mol. H_2O, und in den folgenden $3^1/_2$ Monaten 4.3 Mol. H_2O. Indessen wurde auch ein Verlust an Salpetersäure beobachtet, und in der das Wasser absorbierenden Schwefelsäure zurückgefunden. Die Analyse des Salzes ergab jetzt 1—2.7—1.9, wobei zu bemerken ist, daſs noch kein konstantes Gewicht erhalten war, und der (sehr langsame) Wasserverlust also noch nicht aufgehört hatte.

---

[1] Pharm. Ch. 1893. SCHMIDT giebt an, daſs es schmilzt bei 73°, und sich zersetzt bei 80°.

Das Salz beträgt sich also nicht wie die Hydrate der Chlorüre, Sulfate, Karbonate u. s. w. von Salzen mit starken Basen. Ich komme darauf unten (S. 363) zurück.

Noch zwei andere Hydrate, mit 3 und 4 Mol. Krystallwasser, jedoch unter Einflufs von mehr Salpetersäure in der Lösung, wurden aufgefunden.

b) Das neue Hydrat $Bi_2O_33(N_2O_5)3(H_2O)$. (Abgekürzt = S_3.)

Es entstand, als S_{10} oder Bi_2O_3 mit wasserfreier Salpetersäure behandelt wurde. Das Hydrat S_{10} fiel dabei gleich aus einander zum krystallinischen Pulver. Die Krystalle sind abgebildet in Fig. 1. Ihre Gröfse beträgt ungefähr 80 μ. Sie sind sehr schöne Rhombendodekaëder: in einem gewissen Stand besehen machen sie den Eindruck eines Kubus. An der Luft ziehen sie schnell Wasser an und es entstehen bald wieder die Krystalle von S_{10}.

Für die Analyse war die Mutterlauge von den Krystallen nicht zu trennen, und wurde also SCHREINEMAKERS' Methode angewandt. Sie ergab nach der Analyse der Lösung (Punkt 31) und des Krystallbreies (Punkt b, Fig. 16)[1] für das Verhältnis der Komponente:

[1] Punkt 31.

	In 1 g der Lösung	Auf 100 Mol. H_2O
N_2O_5	749.2 mg = 6.937 Mol.	59.377
Bi_2O_3	40.5 mg = 0.087 „	0.744
H_2O	210.0 mg = 11.638 „	100

Punkt b.

	In 1 g des Krystallbreies	
N_2O_5	593.0 mg = 5.490 Mol.	66.546
Bi_2O_3	258.5 mg = 0.557 „	6.724
H_2O	148.5 mg = 8.250 „	100

Weil die Krystalle dieses Salzes durch Anziehung von Wasser gleich in S_{10} übergingen, war es höchst wahrscheinlich dafs sie aus einem niedrigeren Hydrat von $Bi_2O_3.3N_2O_5$ bestanden. In diesem Falle mufs der Punkt, welcher dieser Zusammensetzung entspricht, dort liegen, wo die Gerade Db die Gerade $A\ S_{10}$ (Fig. 16) schneidet; also in S_3.

Für die Berechnung wurden die Zahlen auf 100 Mol. H_2O berechnet, damit rechteckige Koordinate gebraucht werden konnten.

Wenn man die rechteckigen Koordinate vom Punkte 31 ausdrückt durch $x_a(Bi_2O_3)$ und $y_a(N_2O_5)$, vom Punkte b durch x_b und y_b, so ist die Vergleichung der Gerade, welche durch beide Punkte geht:

$$\frac{X - x_b}{x_b - x_a} = \frac{Y - y_b}{y_b - y_a}.$$

Substituiert man hierin die Werte aus den Analysen: $x_b = 6.724$, $x_a = 0.744$, $y_b = 66.546$ und $y_a = 59.377$, so kommt

1—3—3.0[8]

und ebenso für die Punkte 30 und a (Fig. 16)

1—3—3.2.

Das Hydrat ist also: $Bi_2O_3.3N_2O_5.3H_2O$.

c) Kolloïdales Salz und daraus entstehendes Hydrat.

Bei der Bereitung von Z_3 aus Bi_2O_3 durch allmähliche Zufügung von wasserfreier Salpetersäure wurde wiederholt bemerkt, dafs auf einmal die Lösung gelatinierte. Diesen Salpetersäure-Gel kann man mit Sicherheit auf die folgende Weise erhalten. Man bereitet eine Salpetersäure aus wasserfreier Salpetersäure und genau soviel Wasser, dafs sie das Salz S_{10} nicht mehr trübt, sondern nur löst und fügt dann ein Übermafs von S_{10} zu. Tropft man dann in diese gesättigte Lösung wiederum wasserfreie Salpetersäure, dann werden die hellen Krystalle von S_{10} trübe. Hat man diesen Punkt erreicht, so gelatiniert auf einmal die ganze Lösung zu einer durchsichtigen Masse, einen Salpetersäure-Gel.[1] Bald danach wird sie undurchsichtig und trennt sich in kleinen Krystallen und eine Flüssigkeit. Diese Krystalle hatten eine Gröfse von $\pm$ 16 μ; sie sind abgebildet in Fig. 2 und machen den Eindruck von Oktaëdern. Wahrscheinlich ist es S_8 oder wenigstens ein Salz mit wenig Hydratwasser.

d) Das neue Hydrat $Bi_2O_3.3N_2O_5.4H_2O$.

Mit Sicherheit läfst sich noch keine Methode der Bereitung angeben. Das Hydrat wurde zufälligerweise entdeckt[2] bei der Erhitzung von S_{10} auf 75.5°, Zufügung von S_8 und Behandlung während einigen Stunden bei 72°. Da ergab es sich bei mikroskopischer Beobachtung, dafs weder S_{10} noch S_8 da waren, doch ausschliefslich Krystalle, deren Auslöschungsecke 90° betrug, welche Formen hatten

---

[8] $$5.980\ Y = 7.169\ X + 349.74.$$

Um die Koordinate des Punktes zu finden, wo diese Gerade die Gerade der Hydrate schneidet, braucht man nur $Y = 3X$ zu stellen, denn auf der letzten Geraden liegen alle Punkte, wo das Verhältnis zwischen N_2O_5 (Y) und Bi_2O_3 (X) = 1 : 3 ist.

Man bekommt dann:

$$17.940\,X = 7.169\,X + 348.74$$
$$X = 32.4 \text{ und } Y = 97.2$$

für die Koordinate dieses Schnittpunktes, der also ein Salz vorstellt: 32.4 Mol. Bi_2O_3 — 97.2 Mol. N_2O_5 — 100 Mol. H_2O = 1—3—3.08.

[1] Ein Gel also, der sehr reich ist an Salpetersäure, sowie ein Hydrogel von SiO_2, der in zunehmend konzentrierte Schwefelsäure gebracht wird, mehr und mehr Wasser verliert und in einen Schwefelsäure-Gel allmählich übergeht.

[2] Siehe S. 391.

wie Fig. 3 schematisch[1] vorstelllt; meistens wie *c* mit Einschliefsung von Mutterlauge, bisweilen wie *b*. Indem die Flüssigkeit, welche 72° Temperatur hatte, unter dem Mikroskope fest wurde, entstanden Krystallaggregate, die zwar augenscheinlich den Krystallaggregaten von S_{10} ähnlich waren, jedoch keinen Auslöschungswinkel von 26°, sondern von 90° zeigten. Durch die Mutterlauge, mit wenig Wasser versetzt, lösten sich die Krystalle gleich auf.

Da die Krystalle von der Mutterlauge nicht zu trennen waren, wurde sowohl die Lösung wie der Krystallbrei analysiert, und zwar für zwei Temperaturen, 75° und 80°. Auf Fig. 16 entsprechen die Punkte 53 und 54 den Lösungen, *d* und *e* dem Krystallbrei.[2] Auf die S. 355 angegebene Weise wurde daraus abgeleitet für das Verhältnis der Komponenten in der festen Phase:

Punkt 53 . 1:3.0:3.97 | Punkt 54 . 1:3.0:3.98.

Aufserdem wurde der Schnittpunkt[3] der Geraden, die durch 53 und *d* gezogen wird, mit der Geraden, die durch 54 und *e* gezogen wird, algebraisch berechnet, und daraus für das Verhältnis erhalten:

im Schnittpunkt . . . 1:2.96:3.85

Das Hydrat ist also: $Bi_2O_3.3N_2O_5.4H_2O$.

§ 2. **Basische Salze.**

a) Mit zwei Mol. N_2O_5:$Bi_2O_3.2N_2O_5.2H_2O$.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist noch nicht sicher. Zufälligerweise wurde es gefunden bei der Zersetzung von S_{10}

[1] Die Präparate wurden zu schnell unter dem Mikroskope fest, um sie anders als schematisch zu zeichnen.

[2]

	Versuch 53 75°		Versuch 54 80°	
	Lösung	Krystallbrei	Lösung	Krystallbrei
Bi_2O_3	36.74 %	47.80 %	39.75 %	49.15 %
N_2O_5	47.94 %	41.36 %	45.16 %	40.20 %

[3] Wie in Fig. 16 zu sehen, machen die zwei Geraden (53—*d* und 54—*e*) eine sehr kleine Ecke mit einander, so dafs ein geringer Analysefehler genügt, um den Schnittpunkt über einen grofsen Abstand zu verschieben. Dafs der berechnete Schnittpunkt eine Zusammensetzung des Salzes angiebt, welche so befriedigend mit der aus den Analysen abgeleiteten übereinstimmt, bestätigt die Genauigkeit der Analyse.

bei 75.5° (siehe S. 354), als dazu S_3 gefügt wurde. Dieses Gemisch wurde unter Schütteln bis 80° erhitzt, um die sirupartige Flüssigkeit dünnflüssiger zu machen und die Einwirkung von Z_3 zu befördern. Dann wurde es bei 68° einige Stunden geschüttelt. Die feste Phase enthielt keine Krystalle mehr von S_{10} oder von S_3, aber bestand aus gut ausgebildeten Krystallen, deren Auslöschung nicht 26° (wie von S_{10}), oder 12—15°, oder 90° (wie der basischen Salze), sondern 40° betrug.

Sie sind schematisch in Fig. 4 abgebildet. Aus einer Analyse wurde das Verhältnis abgeleitet, das der Formel

$$Bi_2O_3.2N_2O_5.2H_2O$$

entspricht.

Mehrere Analysen sind erwünscht.[1] Wird diese Zusammensetzung durch neuere Versuche bestätigt, dann ist ein basisches Salz mit $2N_2O_5$ Mol. aufgefunden, was bis jetzt noch nicht der Fall war.

b) Das basische Salz $Bi_2O_3.N_2O_5.2H_2O$.

Dieses Salz stellt perlmutterartig glänzende, krystallinische Schüppchen dar. Wie schon früher gefunden[2] und ich bestätigen kann, ist es das erste Zersetzungsprodukt von S_{10} durch Wasser. Es entsteht auch 2° durch Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf S_{10}, wenn die Säure unter 6% N_2O_5 enthält, und also auch 3° durch Einwirkung von einer genügenden Menge kalten

---

[1] Die grofsen Beschwerden, um die Flüssigkeit abzusaugen, so dafs sie im Augenblick in der Pipette flüssig blieb (was nur einmal gelang), und Mangel an Zeit war Ursache, dafs die Untersuchung des Salzes nicht fortgesetzt ist.

Die Analyse ergab (Versuch 55):

	Lösung:	Krystallbrei:
Bi_2O_3	55.62%	45.03%
N_2O_5	33.80%	37.60%

Die Zusammensetzung des Krystallbreies ist in Fig. 16 angegeben durch Punkt *c*. Aus dieser Lage ergiebt es sich, dafs hier von einem neuen Hydrat von *S* nicht die Rede ist, denn *c* liegt über der Linie, welche aus *A* nach dem Punkte, der $Bi_2O_3.3N_2O_5$ vorstellt, gezogen wird. Auf der zwischen *c* und Punkt 55 gezogenen Linie liegt ebensowenig der Punkt, welcher einem der basischen Salze B_{1-1-1} oder B_{1-1-2} oder B_{6-5-8} entspricht. Dagegen liegt der Punkt $S(=B_{1-2-2})$ wohl auf der Linie, welche durch 55 und *C* gezogen wird, was die Zusammensetzung $Bi_2O_3.2N_2O_5.2H_2O$ wahrscheinlich macht.

[2] Nach den Untersuchungen von Duлк (11, 1844), Becker (14, 1848), Janssen (16, 1851) und Ruge (25, 1865). Heintz (10) hat es nach seiner Beschreibung schon im Jahre 1844 bereitet, doch trocknete es zu stark (auf 120°) und erhielt dadurch:

Wassers auf eine nicht zu saure Lösung von S_{10}. Im letzten Fall dauert es bisweilen einige Augenblicke, bevor die Schüppchen herausfallen.

Unter dem Mikroskope zeigen sich dieselben als äufserst dünne gestreifte, krystallinische Plättchen, ohne bestimmte Krystallform. Sie sind doppelbrechend und halten Mutterlauge fest, wie aus der Analyse erfolgt, nachdem sie auf einer porösen Platte getrocknet waren.

Tabelle I.

Folgenummer der Versuche	Methode der Bereitung	% Bi_2O_3	% N_2O_5	% H_2O	Verhältn. d. Komp. Bi_2O_3 N_2O_5 H_2O
5	S_{10} mit verd. Salpeters.	74.27	17.71	8.02	1 : 1.02 : 2.8
4	S_{10} mit 3.2 Tl. Wasser	74.87	17.66	7.51	1 : 1.01 : 2.6
61	S_{10} mit 24 Tl. Wasser	74.70	17.67	7.63	1 : 1.02 : 2.6
62	S_{10} mit 24 Tl. Wasser	74.63	17.53	7.84	1 : 1.01 : 2.7
				im Mittel:	1 : 1.01⁵ : 2.68

Die Versuche 4—5 wurden 3 Tage lang in einem Bade von 20° geschüttelt, wobei die Schüppchen ungeändert blieben.

Aus dieser Analyse folgt das Verhältnis 1 : 1 für das Bi_2O_3 und N_2O_5, doch bleibt das Wasser unsicher. Wurde es über Schwefelsäure getrocknet, bis zum konstanten Gewicht (siehe

---

Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
79.92	17.85	2.17	= 1 : 0.96 : 0.7
79.63	18.29	2.36	= 1 : 0.99 : 0.76

Dulk erhielt es durch Einwirkung von 20 Tl. Wasser auf 1 Tl. S_{10} und fand:

77.15 % Bi_2O_3
16.39 % N_2O_5
6.46 % H_2O

1—0.91—2.1, was er Magisterium Bismuthi nannte. Nach Becker entsteht es auch durch Behandlung von S_{10}-Lösung mit Wismut; seine Analyse ergab 1—0.95—1.83. Becker trocknete bei seinen Analysen über H_2SO_4 oder $CaCl_2$, erwähnt aber nicht wie lange. Es hat sich mir ergeben, dafs auf diese Weise kein konstantes Gewicht für das Salz 1—1—2 zu erhalten ist. Auch Janssen trocknete angeblich bis zum konstanten Gewicht in vacuo über Schwefelsäure und erhielt 77.1 Bi_2O_3, 17.2 N_2O_5—5.7 H_2O = 1—0.96—1.9.

die untenstehenden Tabellen II—VI), so wurde in 4 Versuchen die Zusammensetzung erhalten:[1]

1—1.01 : 0.72
1—1.01—0.73
1—0.99—0.75
1—0.98—0.74

Es verliert also keine Salpetersäure, doch zu viel Wasser. Die Analyse von Janssen (S. 359) ergab 1—0.96—1.9 und kann also kein Salz betreffen, das bis zum konstanten Gewicht (und zwar im Vakuum) getrocknet ist. Er hat das Trocknen nicht lange genug fortgesetzt.

Es war nötig, den Gang der Entwässerung näher kennen zu lernen. Dafür wurden verschiedene Mengen Salz über Schwefelsäure verschiedener Stärke gestellt und jeden Tag gewogen. Da die Zusammensetzung des Salzes am Ende der Entwässerungsversuche durch eine Analyse bestimmt wurde und weil es sich dabei ergab, daſs keine Salpetersäure entwichen war,[2] so konnte die Zusammensetzung jedesmal während der Entwässerung aus den Gewichtsverlusten berechnet werden.

Es ergab sich zuerst, daſs die Menge Wasser, die über 2 Mol. anwesend war, schnell entwich, daſs aber das Wasser von 2 bis 0.95 Mol. H_2O nur langsam verdampfte, und der Gehalt auf $^3/_4$ Mol. stehen blieb (bei $\pm 15^{\circ}$).

4 g wurden über konzentrierte Schwefelsäure gestellt.

Tabelle II.

		Zusammenstzg.	Verlust
Einstellung am	7. Dez. 11^h	1 : 1 : 2.72	
	7. „ 3^h	1 : 1 : 1.8	0.92 in 11 Stunden
	8. „ morgens	1 : 1 : 1.74	0.06 „ $^3/_4$ Tag
	9. „ „	1 : 1 : 1.71	0.03 „ 1 „
	9.—22. „ „	1 : 1 : 0.73	0.98 „ 13 „
	22., 23., 24. „ „	1 : 1 : 0.73	konstantes Gew.

[1] Gefunden in Prozenten:

Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O
79.25	18.55	2.20
79.17	18.59	2.24
79.39	18.29	2.32
79.54	18.17	2.29

[2] Diese Analysen sind oben schon erwähnt.

Ein zweiter Versuch über konzentrierte Schwefelsäure mit 3.5 g ergab:

Tabelle III.

	Zusammenstzg.	Gewichtsabnahme
30. Dez. (Anfang)	1 : 1 : 2.8	
31. Dez.	1 : 1 : 1.7	108 mg in 1 Tag
31. Dez. bis 15. Jan.	1 : 1 : 1.46	30 „ in 15 „
15. Jan. bis 21. Febr.	1 : 1 : 0.82	60 „ in 5 Wochen, abnehmend von 2 mg bis 0.4 mg täglich.
21. Febr. bis 27. April	1 : 1 : 0.74	9 „ in 2 Monaten

Es war jetzt die Frage, ob das Salz (da es krystallinisch war) eine eigene konstante Dampfspannung besafs. Es ergab sich, dafs die gesättigte Lösung (Mutterlauge) bei 15° eine Dampfspannung besafs zwischen 10.6 und 10 mm, denn bei einer Dampfspannung von 10.6 mm und darüber nahm das Salz Wasser auf, bei 10 mm verlor es Wasser bis 1.93 H_2O, wie folgende Tabelle ausweist (8 g Substanz):

Tabelle IV.

		10 mm Dampfspannung				
	anfänglich	1 Tag	1 Tag	2 Tage	1 Tag	2 Tage
Mol. H_2O	2.97	2.00	1.94^4	1.93^6	1.93^2	konst. Gew.

Darauf wurde es auffolgend über Schwefelsäure verschiedener Konzentration (deren Dampfdruck abnahm von 10 bis 0 mm) gestellt, so lange jedesmal, bis das Gewicht in einem oder zwei Tagen nicht mehr abnahm.

Tabelle V.

Dampfdr. in mm	9.5 mm		9 mm		8.7 mm		8 mm		7 mm		6 mm	6 mm	
	1 Tg.	1 Tg.	2 Tg.	1 Tg.	4 Tg.	2 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	4 Tg.	21 T.
Mol. H_2O	1.91^5	kst.	1.89	kst.	1.87	kst.	1.86	kst.	1.85	kst.	1.83	0.95	0.72^8

Für die Dampfdrucke von 6 bis 0.0 mm diente eine neue Portion (7 g) des Salzes:

Tabelle VI.

Dampfdruck		5.2 mm				2.9 mm		1.8 mm		0.8 mm		0.0 mm	
	Anfängl.	1 Tg.	1 Tg.	2 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	1 Tg.	2 Tg.	1 Tg.	31 T.	10 T.
Mol. H_2O	3.30	1.87^3	1.85^8	1.83^3	kst.	1.78^3	kst.	1.74	kst.	1.67	kst.	0.75	kst.

Einige Stunden genügen also, um die Zusammensetzung (3.3 bis 2.6 Mol. Wasser) auf 2 Mol. H_2O zurückzubringen, was der Verdampfung der eingeschlossenen Mutterlauge zuzuschreiben ist. Dies findet nicht allein in so kurzer Zeit über konzentrierter Schwefelsäure statt, sondern auch über Schwefelsäure von 5 mm (Tab. VI). Über eine Säure von 10 mm (Tab. IV) gelang es zufälligerweise schon nach ungefähr einem Tag die Zusammensetzung mit 2.0 H_2O zu erzielen. Zufälligerweise, denn nachher fängt gleich ein weiterer Wasserverlust an, jedoch mit geringer Geschwindigkeit. Der Wassergehalt betrug nämlich:

bei 10 mm Druck 1.93 nach 5 Tagen } dann wurde der Verlust in
„ 5 „ „ 1.83 „ 4 „ } einzeln. Tagen unmerkbar.
„ 0.0 „ „ 1.71 „ 1 Tag, dann ging der Verlust mit abnehmender Geschwindigkeit fort bis 0,73.

Merkwürdig ist es, dafs die Druckverminderung nur eine geringe Wasserentziehung verursacht; bei 0.8 mm ist der Gehalt noch 1.67 H_2O. Noch merkwürdiger ist es, dafs der Wasserverlust nach jeder Druckverminderung bald aufhört, oder wenigstens im Verlauf von 1—2 Tagen unmerkbar wird. Über Schwefelsäure geht die Entwässerung bis auf 0.7 auch noch langsam und zwar mit abnehmender Geschwindigkeit fort. Beim Versuch von Tab. VI betrug der Verlust über Schwefelsäure:

am ersten Tag 31 mg
„ zweiten „ 15 „
„ dritten „ 12 „

und so während eines Monats weiter abnehmend von 12—0.5 mg in einem Tage.

Die Schüppchen haben also die Zusammensetzung:

$$Bi_2O_3.N_2O_5.2H_2O.$$

Der höhere Gehalt an Wasser, der nach den Analysen in Tab. I gefunden ist, gehört zur zwischen den Krystallen eingeschlossenen Mutterlauge. Das Salz hat eine Dampfspannung von etwas über 10 mm. Sobald aber diese Zusammensetzung unter diesem Drucke erreicht ist, fängt ein langsamer Wasserverlust an, welcher bei fortwährender Druckverminderung zunimmt, jedoch bei 0.0 mm und einem Gehalt von ungefähr 0.7 Mol. H_2O aufhört. Man kommt also durch eine Druckverminderung nicht, ebensowenig wie beim Salz

S_{10} (Seite 354) zu einem Druck, wobei ein neues Hydrat entsteht, z. B. 1—1—1 oder 2—2—1. Sonst müfste das Salz zwischen dem Druck von ± 10 mm und diesem niedrigeren Druck kein Wasser verlieren. Betrachtet man dann auch das Salz während dieser Entwässerung, so sieht man, dafs die Krystalle trübe geworden sind; es scheint sich eine amorphe Substanz zu bilden, deren Wassergehalt von Dampfdruck und Temperatur kontinuierlich abhängig ist.

Damit ist jedoch die Erscheinung noch nicht genügend erklärt, nach meiner Meinung. Betrachten wir darum die Erscheinung etwas näher.

Beide Salze S_{10} und B_{1-1-2} besitzen eine bestimmte Dampfspannung (± 8.5 und ± 10.3 mm), jedoch sie betragen sich nicht als die krystallinischen Hydrate der Chlorüre, Sulfate, Karbonate, Phosphate von starken Basen (wie alkalien und alkalische Erden), oder auch von schwächeren Basen (wie ZnO, CuO u. s. w.). Diese verlieren erst Wasser, wenn der Dampfdruck, worunter sie stehen, etwas unter ihren eigenen Dampfdruck gefallen ist. In diesem Fall entsteht ein niedriges, krystallinisches Hydrat, oder ein Anhydrid. Bei isothermischer Anfuhr von Wärme und isobarischer Vergröfserung des Volums kann dieser Übergang bei dem eigenen Dampfdruck allmählich stattfinden; dieser Druck ist der Grenzdruck, wobei beide Hydrate neben einander bestehen können. Es gilt die Umsetzung auf einem Punkt einer Tripellinie in einem binären System. Ist das höhere Hydrat in das niedrigere ganz umgesetzt, so hört der Wasserverlust bei weiterer Druckverminderung auf, bis dafs der eigene Dampfdruck des niedrigeren Hydrats erreicht ist u. s. w.

Bei diesem Übergang in ein niedrigeres Hydrat hat der Wasserverlust mit konstanter Geschwindigkeit statt, weil es hier eine chemische Zersetzung gilt, — kleine Abweichungen dargelassen, namentlich beim Anfang und beim Ende, welche eine Folge sind von der Gröfse der Krystalle, oder von anderen schwachen Faktoren.[1]

Dagegen bei amorphen Stoffen, namentlich bei kolloïdalen, wie die Hydrogels von SiO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3 u. s. w., ist der Wasserverlust kontinuierlich abhängig vom Dampfdruck (Konzentration der Gasphase), von der Temperatur und von den Modifikationen, die der Gel

[1] Dies folgt aus den Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom, z. B. der Hydrate von $CaCl_2$. Siehe auch die Bestimmungen der Hydrate von K_2CO_3 und Na_2CO_3 von B. R. de Bruyn in seiner Dissertation (Leiden 1899, S. 77—80) und von C. H. Ketner (desgl. Leiden 1901, S. 19 u. 20). (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 86 und **39**, 641.)

in seinem Bau erfährt und hat mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit statt. Die Entwässerung betreffe hier nicht eine chemische Verbindung, sondern eine Absorptionsverbindung. Nun hat die Entwässerung von S_{10} und B_{1-1-1} vielmehr den letzten Charakter. Sie müssen jedoch in diesem Fall bei der Entwässerung amorph werden. Damit stimmt wohl überein, dafs bei jedem Dampfdruck zwischen 10^5 mm und 0.0 mm nach kurzer Zeit ein Stillstand stattfindet, und also eine bestimmte Zusammensetzung erhalten wird. Jedoch damit stimmt nicht, dafs der Wasserverlust jedesmal so gering ist (bei 9^8 mm ist der Gehalt noch 1.9 H_2O, bei 6 mm 1.8 H_2O, bei 0.8 mm 1.67 H_2O, bei 0.0 mm 0.72),[1] und dafs man nicht annehmen kann, dafs die ganze Menge Krystalle schon gleich nach der ersten Dampfdruckverminderung in den amorphen Zustand übergegangen ist. Und doch wäre diese Annahme nötig, wenn die Entwässerung einem amorphen Körper gelten sollte. Bei amorphen Stoffen, wie Hydrogels, die keine chemische Verbindung mit Wasser sind, mufs bei einer Druckverminderung die ganze Masse in allen ihren Teilen solange Wasser verlieren, bis der Dampfdruck der äufsersten Wasserschicht, die jedes Teilchen umgiebt, mit dem verminderten Dampfdruck Gleichgewicht macht. Bei jeder Druckverminderung der Dampfphase hat (oder findet) der Wasserverlust dann mit abnehmender Geschwindigkeit statt und wird ein konstant bleibender Wassergehalt erreicht.[2]

Dieser Widerspruch läfst die Frage aufkommen, ob hier ein anderer Fall vorliegt. Ich halte es jedoch nicht für unwahrscheinlich, dafs hier eine Verzögerungserscheinung sich vorthut, die den Anschein erweckt, dafs beide Salze weder den Gesetzen der krystallinischen, noch den Gesetzen der amorphen Körper genau folgen. Die Entwässerung hat einen sehr langsamen Gang, selbst über Schwefelsäure, wo die Druckdifferenz 10 mm beträgt und also sehr bedeutend ist; um so mehr, wenn die Druckdifferenz nur einzelne Millimeter beträgt. Eine Umkrustung der Krystalle durch die sich bildenden amorphen Stoffe kann auch die Verzögerung teilweise verursachen. In der letzten Zeit ist die Aufmerksamkeit mehr und mehr auf Verzögerungserscheinungen gelenkt worden und sind allerhand metastabile

[1] So beträgt bei 15° und 0.0 mm der Wassergehalt vom Hydrogel der Kieselsäure 0.3—0.1 H_2O (je nach der Modifikation, die er erfahren hat) vom roten Hydrogel des Eisenoxyds 1.6 bis 0.7, der Alaunerde 2.6 bis 1.6 u. s. w.

[2] Sekuläre Wasserverluste, infolge sekulärer Änderungen in dem amorphen Körper, dargelassen.

Zustände (Pseudogleichgewichte) bemerkt und dadurch erklärt worden. Um ein einzelnes Beispiel zu nennen, weise ich auf die Verzögerungen bei der Anhydritbildung aus Gips, welche VAN'T HOFF neulich beschrieben hat.[1] Auch bei den Umsetzungen einer Menge von Salzen und Doppelsalzen hat VAN'T HOFF, (wie früher ROOZEBOOM bei den Hydraten des Thoriumsulfats) Verzögerungen beobachtet und hält es für nicht unwahrscheinlich, dafs die Valenzzahl der Atomgruppen oder Atomen auf die Verlangsamung der Umsetzungen grossen Einflufs hat. Nun ist Wismut ein trivalentes Element. Mit dieser Ansicht (dafs der abnormale Gang der Entwässerung durch Verzögerung zu erklären ist) als Leithypothese ist eine nähere Untersuchung über die Entwässerung sehr erwünscht. Das Salz B_{1-1-1} eignet sich dafür besser als S_{10}, da das letzte auch Salpetersäure verliert.

c) Das basische Salz B_{1-1-1}.[2]

Es kann entstehen 1. aus B_{1-1-2} in Berührung mit einer salpetersäurehaltigen Lösung, 2. aus S_{10} durch Erhitzung.

1. Aus B_{1-1-2}.

Wie oben mitgeteilt, entsteht es nicht aus den Schüppchen bei der Entwässerung auf 15°. Wohl entsteht es daraus, wenn diese mit der Mutterlauge, worin sie sich gebildet haben (S_{10} mit Wasser) oder mit verdünnter Salpetersäure in Berührung bleiben. Nur mufs die Lösung nicht zu verdünnt sein, sonst entsteht das Salz B_{6-5-8} aus den Schüppchen. Wie der Übergang von B_{1-1-2} in B_{1-1-1}, und die Geschwindigkeit dieses Prozesses von der Konzentration der Lösung (an Salpetersäure und Wismutoxyd) und von der Temperatur abhängt, wird in § 4 besprochen werden. Man bereitet die Krystalle am schnellsten, wenn man 1 Teil S_{10} mit 1 Teil Wasser behandelt und dann so lange auf einem Wasserbade erwärmt, bis die Schüppchen in schwere Krystalle übergegangen sind.

Die feste Phase von drei Gleichgewichtsversuchen (3, 8, 10 auf der Tabelle X, S. 386) wurde analysiert. Auf einer porösen Platte getrocknet, verloren die Krystalle über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht. Die Krystalle von Versuch 3 waren nach langer Zeit aus den Schüppchen gebildet, durch Berührung mit einer Mutterlauge welche entstanden war aus 1 Teil S_{10} und 11 Teilen Wasser. Die Krystalle von Versuch 8 und 10 waren in kurzer Zeit in einer Lösung aus S_{10} mit verdünnter Salpetersäure entstanden.

---

[1] *Arch. Neerlandaises* (1901). Série II. 6, 471.

[2] In vielen Handbüchern findet man die Formel geschrieben $2(BiONO_3).H_2O$.

Tabelle VII.

Nummer des Versuches	% Bi_2O_3	% N_2O_5	% H_2O	Zusammensetzung Bi_2O_3 N_2O_5 H_2O
3	78.5^0	18.4^0	3.1^0	1 — 1.01 — 1.02
10	78.8^1	18.2^9	2.9^0	1 — 1.00 — 0.95
8	78.9^4	18.2^8	2.8^8	1 — 0.99 — 0.92

Die Krystalle, abgebildet in Fig. 5 und 6, sind wahrscheinlich monoklin. Die von Fig. 5 waren (unter dem Mikroskop) gröfser und dicker, weil ihre Bildung so lange gedauert hatte.[1] Ihr Auslöschungswinkel variierte zwischen 10 und 15°, abhängig von ihrer verschiedenen Lage. Ihre Zusammensetzung ist:

$$Bi_2O_3.N_2O_5.H_2O.$$

Die Verbindung kann jedoch auch in hexagonaler Krystallform auftreten. Im Versuch 12 hatten die Krystalle zuerst die Form wie Fig. 6. Einen Monat später waren dabei auch, wie Fig. 7 ausweist, die hexagonalen Plättchen (*b*) gekommen, scheinbar isotrop, doch rechts auslöschbar, wenn sie auf einer Seitenfläche lagen (wie *a* in Fig. 7). Fig. 8 zeigt das Gemisch von prismatischen (*a*) und hexagonalen (*b*) Krystallen, die sich aus B_{1-1-2} gebildet haben bei 65°, in der Lösung von Versuch 39;[2] diese Krystalle waren von gröfserer Abmessung.[3] Es gelang nicht, auf diesem Wege ein reines Präparat von hexagonalen Krystallen zu erhalten. Sie waren immer mit monoklinen Krystallen gemischt. Die hexagonalen Krystalle haben dieselbe chemische Zusammensetzung wie die anderen (siehe S. 367). Auch die Lösung, worin sie sich gebildet haben, hat nach der Analyse keine merkbare Änderung dadurch erfahren, obgleich eine sehr kleine Änderung theoretisch wahrscheinlich, wenn nicht notwendig ist.[4] Die hexagonale Krystallform ist vermutlich noch etwas stabiler als die andere.

---

[1] Das Krystall *a* (Fig. 5) war lang 108 μ, breit 33 μ. In diesen wie in allen Figuren ist die Gröfse der Krystalle eine willkürliche.

[2] Zu diesem Versuche waren 54 g S_{10} geschüttelt worden mit 30.9 g Salpetersäure (von 4.8% N_2O_5) bei 65°.

[3] Krystall *a* (Fig. 8) war 208 μ lang, 30 μ breit; Auslöschungswinkel 15°; *c* ist ein hexagonales Krystall, das auf einer Seitenfläche liegt und in diesem Stand rechts auslöscht.

[4] So ist die Stärke der Lösung, welche mit JClα und welche mit JClβ in Gleichgewicht ist, verschieden. Ebenso die mit $CaCl_2.4H_2O\alpha$ und mit $CaCl_2.4H_2O\beta$. (Stortenbeker, *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 11; Bakhuis Roozeboom, *Arch. Neerland.* 8, 9 (1888).

Obgleich die Umsetzung der Schüppchen, wenn dieselben mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, früher von vielen beobachtet ist, so sind doch die meisten Angaben darüber unrichtig: 1. von JANSSEN, dafs diese Umsetzung unabhängig ist von der Temperatur, und dafs dabei das Salz B_{5-4-9} entstehe; 2. von BECKER, dafs dieses letzte Salz sich bei der gewöhnlichen Temperatur in der Mutterlauge bildet; 3. von YVON (28, 1877), dafs durch Behandlung von S_{10} mit 16 Teilen Wasser ein Salz erhalten wird, welches durch Berührung mit der Mutterlauge in ein Salz der Zusammensetzung 1—1—0.5 (schiefe Prismas mit einem Parallelogramm als Basis) übergeht. Keiner der früheren Untersucher hat durch Behandlung der Schüppchen B_{1-1-2} mit der Mutterlauge ein gut krystallisiertes Salz der Zusammensetzung B_{1-1-1} erhalten.

2. Aus S_{10} durch Erhitzung entstanden.

Auf diese Weise ist es schon erhalten durch GRAHAM (8, 1839), GLADSTONE (12, 1848) und RUGE (26, 1865) bei einer Temperatur von 78° oder darüber.

Eine genaue Untersuchung (S. 354) lehrte, dafs die Zersetzung von S_{10} schon bei 75.5° stattfindet (nachdem es erst bei 72° eine geringe Schmelzung durch anhängende Mutterlauge erfahren hat), unter Bildung einer Flüssigkeit und eines anderen krystallinischen Salzes.

Dieses Salz bestand aus denselben kleinen hexagonalen Platten, so wie sie schon in Fig. 7 abgebildet sind (*b*). Wie schon mitgeteilt, sind sie scheinbar isotrop; liegen sie jedoch auf einer Seitenfläche, so löschen sie rechts aus. Es sind also hexagonale Prismas. Ein einzelnes Mal wurde auch die andere Krystallform erhalten, wie die auf Fig. 5 abgebildete (*b*), welche durch Einwirkung von Wasser auf S_{10} erhalten ist und dieselbe Zusammensetzung hat. Sie können mit verdünnter Salpetersäure (10 °/₀ N_2O_5) abgewaschen werden, weil sie dadurch nicht geändert werden und sich nur schwer lösen (S_{10} ist darin leicht löslich). Nachdem also die Mutterlauge soviel als möglich entfernt war, wurden die Krystalle mit dieser Salpetersäure ausgespült und 1. auf einer porösen Platte getrocknet, 2. über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab das Verhältnis:

1. 1 : 1.00 : 1.36,
2. 1 : 1.00 : 1.11.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also $Bi_2O_3.N_2O_5.H_2O$, wie für die andere Krystallform gefunden ist. Das Verhältnis zwischen Bi_2O_3 und N_2O_5 ist sehr genau (1 : 1.00); das Zuviel an Wasser ist wohl anhängender Mutterlauge zuzuschreiben.[1]

§ 3. Die basischen Salze, worin die Molekülzahl von N_2O_5 kleiner ist als die von Bi_2O_3.

In der Litteratur kommen zahlreiche Angaben vor über die Salze 6—5—8, 5—4—9, 4—3—9, 5—3—8, 5—3—6 und schliefslich noch 2—1—1, die alle durch weitere Einwirkung von Wasser auf 1—1—1 unter verschiedenen Umständen entstehen sollen. Herr Rutten hat bei seinen ausführlichen Untersuchungen nur zwei dieser Verbindungen konstatieren können, 6—5—8 (oder 6—5—9) und 2—1—1, und dabei eine neue angetroffen: 10—9—7.

d) Das Salz $6Bi_2O_3.5N_2O_5.8(9)H_2O$.[2]

Das Salz $B_{6-5-8(9)}$ wurde erhalten:

1. Nach längerer Zeit aus den Schüppchen (B_{1-1-2}) unter einer verdünnten Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur (Versuch 1 und 2 Tab. X); die Schüppchen waren entstanden aus 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser.

2. Nach ein oder mehr Tagen bei der gewöhnlichen Temperatur aus einer Lösung der Schüppchen, die entsteht, wenn man eine saure Lösung von S_{10} mit viel kaltem Wasser zersetzt, woraus nach einiger Zeit das Salz krystallisirt.

3. Aus den Schüppchen, wenn sie Wasser anziehen aus gesättigtem Wasserdampf bei der gewöhnlichen Temperatur.

4. Bei höherer Temperatur bis 80° durch Behandlung von S_{10} mit viel Wasser, so dafs die Konzentration der Lösung gering sei, z. B. 1 Teil Salz mit 24 Teilen Wasser.

---

[1] Eine Beobachtung von Becker (22, 1854) ist jetzt zu erklären. Er fand, dafs sich durch Eindämpfen einer gesättigten Lösung von S_{10} bisweilen weifse, krystallinische Ränder absetzen, welche unter dem Mikroskope aus hexagonalen Blättchen bestehen. Sie hatten die Zusammensetzung 5—4—12. In diesem Versuche mufs beim Eindampfen S_{10} sich abgesetzt und bei 75.5° gespaltet haben in eine Flüssigkeit und das Salz 1—1—1. Die gefundene Formel mufs auf Analysefehlern beruhen, und dabei wird ein auf diese Weise bereitetes Präparat noch unzersetztes S_{10} enthalten haben.

[2] 6—5—8(9) bedeutet, dafs der gefundene Wassergehalt zwischen 8 und 9 schwankt.

5. In gröſseren Krystallen durch Digestion der kleinen Krystalle während einiger Zeit mit heiſsem Wasser.

Das Salz $B_{6-5-8(9)}$, wenn es aus den Schüppchen nach 1. entstanden ist, also langsam bei der gewöhnlichen Temperatur, besteht aus rhombischen Krystallen, mit einem Auslöschungswinkel von 90°. Sie sind abgebildet in Fig. 9; *a* ist unter dem Mikroskop betrachtet bei auffallender, *b* bei durchfallender Beleuchtung; *c* ist schematisch gezeichnet. Sie sind zweiachsig, optisch negativ, rhombisch und zeigen einen groſsen Axenwinkel. Wenn sie nach 4°, also bei höheren Temperaturen, gebildet sind, so wird ihre Bildung beschleunigt; sie zeigen sich dann als kleinere rechteckige rhombische Krystalle (Fig. 10 b).

Beide Formen gehören zum rhombischen System, doch die Bestimmung des Brechungsindex konnte hier nicht angewandt werden, denn es ist bei diesen Krystallen gröſser als 1.8.[1]

Sie sind also verschieden von den monoklinen Krystallen von B_{1-1-1}, die einen Auslöschungswinkel von 10—15° haben.

Über Schwefelsäure verloren sie weder N_2O_5, weder H_2O.

Die Analysen der festen Phase, nach den Methoden 1—5 bereitet, ergaben:

Nach 1.

		Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
Aus 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser nach einigen Monaten. Krystalle Fig. 9.					
	79.94 %—15.5 %—4.49 % =	6	5.0	8.4	lufttrocken.
Idem von einer zweiten Bereitung Krystalle Fig. 9.					
	79.70—15.38—4.92 % =	6	4.99	9.5	„
	79.96—15.43—4.61 % =	6	4.99	8.9[5]	schwstrocken.
Nach 2.					
1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser gemischt und gelöst in 120 Teilen Wasser. Krystalle nach einiger Zeit abgesetzt. Krystalle Fig. 10a.					
	79.79—15.70—4.51 % =	6	5.0	8.4	lufttrocken.

[1] Der Brechungsindex einer Lösung von Schwefel in Methylenjodür. Wir besitzen bis jetzt keine Flüssigkeit, die einen höheren Brechungsindex hat und diese Krystalle nicht angreift.

Nach 3.

Schüppchen in gesättigtem Wasserdampf. Die Masse hatte sich mit einer Wasserschicht überdeckt und ein Jahr über Wasser gestanden.

Dicke Krystalle Fig. 9. Bi_2O_3 N_2O_5 H_2O

79.59—15.53—4.90 % = 6 5.04 9.5 lufttrocken.

Nach 4.

Durch Erhitzung von 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen H_2O bei $\pm 75^0$ bis der Niederschlag krystallinisch geworden. Die kleineren und dünneren Krystalle von Fig. 10b.

80.1—15.75—4.16 % = 6 5.04 8.0[4] „

79.9—15.70—4.40 % = 6 5.04 8.5 „

Nach 5.

Die kleineren Krystalle einige Zeit mit siedendem Wasser digeriert, wodurch teilweise gröſsere ganz klare Krystalle entstanden. Fig. 11.

80.35—15.44—4.21 % = 6 4.96 8.1 „

80.45—15.46—4.08 % = 6 5.0 7.96 schwstrocken.

Alle diese Analysen genügen noch nicht, um auszumachen, wie groſs der Wassergehalt ist, 8 oder 9 Mol. H_2O, selbst nicht, ob bei gewöhnlicher Temperatur der Gehalt 9 und bei höherer Temperatur der Gehalt 8 erhalten wird, obgleich das nicht unwahrscheinlich ist. Man bedenke dabei, daſs das Wasser aus dem Verlust bestimmt ist und also die Fehler der Wismut- und Salpetersäurebestimmung in sich schlieſst.

Bei langsamer Bildung auf der gewöhnlichen Temperatur scheinen die gröſseren rhombischen, bei höherer Temperatur die kleineren rechteckigen Krystalle sich zu bilden. Doch gehen die kleineren rechteckigen durch Sieden mit Wasser in die gröſseren über. Es gelang nicht, ein Präparat zu bekommen, daſs allein aus diesen gröſseren Krystallen von Fig. 11 bestand, doch ist die Zusammensetzung vom Präparat 5 nicht verschieden vom Präparat 4, welche aus lauter kleinen Rechtecken bestand, 6—5—8.

Eine ähnliche Zusammensetzung haben auch frühere Untersucher bisweilen gefunden, wie BECKER (15 und 22), JANSSEN (20),

RUGE (25) und HEINTZ (18), jedoch unter sehr verschiedenen Bedingungen, und das Produkt meistens angedeutet als das Magisterium Bismuthi DUFLOS; 1. durch BECKER, indem er die Schüppchen mit der Mutterlauge erwärmte bei 60°[1], oder S_{10} mit heifsem Wasser behandelte,[2] als kleine kurze Prismas; 2. durch RUGE, als er die Schüppchen eine halbe Stunde mit 50 Teilen Wasser auf 90° erhitzte[3] und aus der Mutterlauge noch Krystalle erhielt;[4] 3. durch HEINTZ, der sehr genau analysierte, als er das Salz 1—1—1 mit Wasser digerierte.[5] JANSSEN (20) hat das Salz nicht angenommen, obgleich einige seiner Analysen dieselben Zahlen ergaben.

e) Das Salz, $B_{10-9-7(8)}$.

Indem aus konzentrierten Lösungen (1 Teil S_{10} mit 1—3 Teilen Wasser) sich aus den Schüppchen das Salz B_{1-1-1} bildet, und aus verdünnten Lösungen bei Erhöhung der Temperatur sich $B_{6-5-8(9)}$ absetzt, so setzt sich aus mäfsig verdünnten bei $\pm 80°$ ein basisches Salz ab, wo die Krystallform und die chemische Analyse auf eine andere Zusammensetzung weisen.

Die Krystalle sind abgebildet in Figur 12. Sie haben, wie $B_{6-5-8(9)}$, einen Auslöschungswinkel von 90°; *b* ist bei auffallender, *c* bei durchfallender Beleuchtung gezeichnet.[6] Die Axenfläche liegt horizontal; ein Axenbild war nicht zu sehen. Obgleich sie mit den Krystallen von $B_{6-5-8(9)}$ viel Ähnlichkeit besitzen, so machen sie doch einen anderen Eindruck, und haben eine schwächere Doppelbrechung. Die Analysen ergaben:

1. Aus 1 Teil S_{10} und 3 Teilen Wasser auf einem Wasserbade bereitet: gut ausgebildete Krystalle Fig. 12.

Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O		Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
80.70—	17.07—	2.23 %	=	10—	9.1—	7.1	schwefels.trocken
80.32—	16.98—	2.7 %	=	10—	9.1—	8.6	lufttrocken

2. Von einer zweiten Bereitung (wie 1):
(dieselben Krystalle)

80.22—17.16—2.62 % = 10—9.2—8.4 „ „

[1] 80.29—15.24—4.47 % = 6—4.8—8.9.
[2] 80.19—15.62—4.19 % = 6—5.0—8.1.
[3] 80.47—15.2 —4.33 % = 6—4.8—8.4.
[4] 79.68—15.82—4.5 % = 6—5.1—8.7.
[5] 6—5—8.2.
[6] Die Länge von Krystall *a* beträgt 113 μ.

3. Aus 1 Teil S_{10} und 10 Teilen Wasser auf dem Wasserbade bereitet:
(dieselben Krystalle).

	Bi_2O_3 N_2O_5 H_2O	
80.32—17.16—2.52 % =	10 — 9.2—8.0	lufttrocken

4. Von einer zweiten Bereitung wie (3):

80.32—17.10—2.58 % =	10 — 9.1—8.3	„ „
80.62—17.15—2.23 % =	10 — 9.1—7.1	schwefels.trocken

Die Zusammensetzung[1] entsprach also schwefelsäuretrocken ungefähr der Formel B_{10-9-7} und lufttrocken B_{10-9-8}. Die Zusammensetzung kann nicht eine Folge davon sein, daſs es ein Gemisch ist von Krystallen B_{1-1-1} und $B_{6-5-8\,(9)}$, denn unter dem Miskroskop war bei dem Präparat der Analysen 1 und 2 kein einzelnes Krystall zu finden, das einen Auslöschungswinkel von 10—15° besaſs.

Der Gedanke drang sich auf, daſs diese Präparate möglicherweise aus Krystallen bestanden, die sich in einem Übergangszustande befanden. Darum wurde 1 Teil S_{10} mit 10 Teilen Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, und diese Erwärmung noch 4 Stunden fortgesetzt, nachdem der Niederschlag schon krystallinisch geworden war. Die Krystalle waren wie in Fig. 12 und ergaben:

80.77—16.80—2.43 % = 10—8.9—7.7 schwefels.trocken

Danach wurden die Krystalle mit der Mutterlauge 24 Stunden erwärmt und erhalten:

80.81—16.88—2.31 % = 10—8.9—7.3 schwefels.trocken

---

[1] Ein Präparat, das nach einer Vorschrift von Becker (16) bereitet wurde, ergab dieselben Zahlen. Eine Lösung von S_{10} in 0.25 Teilen Wasser — worin also nur wenig basisches Salz abgesetzt war — wurde gegossen in 24 Wasser von 40°, und als der Niederschlag sich abgesetzt hatte, die Mutterlauge für $^3/_4$ durch Wasser von 40° ersetzt. Der Niederschlag war nach einiger Zeit vollkommen krystallinisch geworden, kleine Kryställchen, mit einem Auslöschwinkel von 90°. Fig. 14a. Sie machten den Eindruck von Skelett- oder Wachskrystallen, indem sie an beiden Enden kleine Höhlen zeigten.

Die Analyse ergab:

80.26—16.99—2.75 % = 10—9.1—8.8 lufttrocken
80.57—17.05—2.38 % = 10—9.1—7.7 schwefelsäuretrocken.

Becker erhielt auf diese Weise ein Salz 5—4—9; er hat es jedoch mit Wasser eine Zeitlang ausgewaschen und also zersetzt.

Sie hatten also dieselbe Zusammensetzung behalten oder wenigstens nur eine kleine Verminderung der Salpetersäure erfahren. Überdies hätte ein Gemisch von B_{1-1-1} und $B_{6-5-8(9)}$ einen höheren Wassergehalt ergeben müssen. Doch komme ich auf diese Zusammensetzung später zurück (S. 376).

f) Das Salz, B_{2-1-1}. Fig. 15.

Dieses basische Salz[1] wurde erhalten als letztes krystallinisches Produkt der Einwirkung von heifsem Wasser auf S_{10}. Um dieser Bildung genau nachzuspüren, wurde 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser in einem Wasserbade digeriert, und die Flüssigkeit jedesmal nach 2 Stunden abgegossen, und durch dieselbe Menge frischen Wassers ersetzt.

1. und 2. St. S_{10} übergegangen in $B_{6-5-8(9)}$, die Mutterlauge blieb bei Abkühlung klar.

3. und 4. St. Die Krystalle von $B_{6-5-8(9)}$ wuchsen. Die Flüssigkeit setzte bei Abkühlung kleine Krystalle ab, welche die Form von Fig. 10 hatten, also auch $B_{6-5-8(9)}$ waren.

5. und 6. St. Die Form der Krystalle blieb nach der mikroskopischen Beobachtung ungeändert. Aus der Flüssigkeit krystallisierten dagegen äufserst kleine sechsseitige Plättchen (viel kleiner als die von B_{1-1-1}), wahrscheinlich schon das Salz B_{2-1-1}.

7. und 8. St. Die Krystalle waren nach 8 Stunden trübe geworden und übergegangen in ein feines krystallinisches Pulver. (Fig. 15). Die Lösung enthält fast kein Wismut mehr.

Dieses Pulver bestand aus krystallinischen Parzellen, meistens etwas sechseckig; alle zeigten unter dem Mikroskop einen stark leuchtenden Punkt in der Mitte und zwischen gekreuzten Nikols ein dunkles Kreuz. Diese Erscheinung macht es wahrscheinlich, dafs sie Krystallaggregate sind.

Ihr Brechungsindex war höher als von CS_2 (1.6).

Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{ccc} Bi_2O_3 & N_2O_5 & H_2O \\ 88.05 - & 10.01 - & 1.92\,\% = 2:0.98:1.1. \end{array}$$

[1] In den Handbüchern und in der Litteratur auch geschrieben als $(BiO)_2 . NO_3 . OH$ oder $BiO . NO_3 . BiOOH$.

Die Zusammensetzung war also:

$$(Bi_2O_3)^2.N_2O_5.H_2O$$

und kommt überein mit den Ergebnissen von RUGE (25), LÜDDECKE (26) und DITTE (27).[1]

§ 4. Die Bildung der Salze B_{1-1-1}, $B_{6-5-8\,(9)}$ und B_{10-9-7} aus dem Salze B_{1-1-2}.

Die Versuche haben gelehrt, dafs das erste Produkt der Einwirkung von Wasser auf S_{10} das basische Salz B_{1-1-2} ist. Diese Schüppchen können mit einer Reihe von verdünnten sauren Lösungen Gleichgewicht machen. Jedoch dieses Gleichgewicht geht mit der Zeit in ein stabileres über, wobei sie in die obengenannten Salze übergehen; die Geschwindigkeit, womit dieser Übergang stattfindet, hängt von der Konzentration und der Temperatur ab. Es ist jetzt die Frage, unter welchen Umständen sich jedes dieser Salze bildet.

Bei der gewöhnlichen Temperatur hat sich das Folgende ergeben, nach den in Tabelle X erwähnten Versuchen (S. 386). Die Lösungen sind die Mutterlaugen, die sich gebildet haben, nachdem aus S_{10} durch Einwirkung von verschiedenen Mengen Wasser das Salz B_{1-1-2} sich abgesetzt hat. Wie man aus der folgenden Tabelle VIII sieht, geht die Umsetzung von B_{1-1-2} um so schneller, je nachdem diese Mutterlauge konzentrierter ist. Nur bei sehr verdünnten Mutterlaugen bleibt das Salz B_{1-1-2} längere Zeit bestehen und setzt sich dann in $B_{6-5-9(8)}$ um.[2] Ist die Lösung etwas stärker (1.5—8 Mol. Bi_2O_3 und 5.7—3.8 mal mehr

---

[1] RUGE digerierte basisches Salz so lange mit Wasser von 90°, oder wusch Magisterium Bismuthi mit kaltem Wasser tagelang aus, bis die Zusammensetzung konstant geworden war; LÜDDECKE, JANSSEN und DITTE bereiteten es durch wiederholtes Auskochen mit Wasser. DULK kochte Magisterium mit Wasser aus. RUGE und JANSSEN erwähnen, dafs das Pulver krystallinisch war. Sie fanden durch Analyse:

DULK	2—1.08—4.2	wahrscheinlich nicht getrocknet.
JANSSEN	2—1.02—3.6	
RUGE	2—0.98—1.06	getrocknet bei 100°.
RUGE	2 1.0 —1.1	
LÜDDECKE	2—1.3 —1.5	amorph?
DITTE	2—1 — ?	

Die Beobachtung von YVON (1877, 28), dafs $B_{1-0.4-0.8}$ durch ein Alkali aus dem Salze B_{1-1-1} entstehen sollte, hat wohl keinen Wert. Ebensowenig ist die Existenz eines von BECKER erwähnten Salzes 10 – 1 – 3.2 wahrscheinlich.

[2] Keiner der früheren Untersucher hat mitgeteilt, dafs B_{6-5-8} auf gewöhnlicher Temperatur entsteht.

Tabelle VIII.

	In 1000 Mol. Wasser gelöst Bi_2O_3	Verhältnis d. Mol. Bi_2O_3 zu den Mol. N_2O_5 in der Lösung	Feste Phase mit der Lösung in Gleichgew.	Umsetzung der festen Phase
Vers. 1—2	0.126 0.132	1 : 61 1 : 66	B_{1-1-2}	in $B_{6-5-9(s)}$ nach mehreren Wochen
Vers. 3—6	1.5 – 8.0	1 : 5.7 bis 1 : 3.8[6]	B_{1-1-2}	in B_{1-1-1} nach einigen Wochen[1]
Vers. 7—11	10.5 — 22	1 : 3.7 bis 1 : 3.3	B_{1-1-1}	Das Salz B_{1-1-2} setzt sich um so schneller in B_{1-1-1} um, je nachdem die Lösung konzentrierter ist[2]
Vers. 12—15	24 — 30	1 : 3.3 bis 1 : 3.2[5]	B_{1-1-1}	Nach 5 Std. Schütteln war die feste Phase schon ganz umgesetzt in B_{1-1-1}

Mol. N_2O_5 auf 1000 Mol. H_2O), so bleibt das Salz B_{1-1-2} noch eine Zeit bestehen, jedoch es setzt sich in B_{1-1-1} um. Bei gröſseren Konzentrationen (10[5]—30 Mol. Bi_2O_3 und 3.7—3.2 mal mehr Mol. N_2O_5) bildete sich B_{1-1-1} schnell genug, daſs nur die Lösungen analysiert wurden, die damit in Gleichgewicht gekommen waren. Bei der letzten Konzentration erschien S_{10} als feste Phase. Die Menge Salpetersäure in der Lösung im Verhältnis zum Bi_2O_3 nimmt mit der Konzentration stark ab, so daſs sie von mehr als 60 Mol. abnimmt bis 3.2[5] Mol. auf 1 Mol. Bi_2O_3.

Wird die Temperatur erhöht, dann wird die Umsetzung beschleunigt. Dieselbe Menge S_{10} wurde mit zunehmenden Mengen Wasser erwärmt in Röhrchen, welche in ein Wasserbad gestellt waren. Die Temperatur betrug $\pm 70^0$. Die entstehende feste Phase wurde unter dem Mikroskope untersucht, und aus der Form der Krystalle abgeleitet, welches Salz anwesend war. Dabei wurde auch B_{10-9-7} aufgefunden.

(S. Tabelle IX, S. 376.)

Aus den konzentrierten Lösungen bildet sich bei 70° das Salz B_{1-1-1}, und je nachdem die Konzentration abnimmt B_{10-9-7}, und darauf B_{6-5-8}. Wird die Digestion der Krystalle (von Mutterlauge befreit) mit heiſsem Wasser fortgesetzt, oder das Kochen mit Wasser,

[1] Nach 3 Tagen Schütteln war noch keine Umsetzung merkbar.

[2] Die analysierten Lösungen waren dann auch mit B_{1-1-1} in Gleichgewicht.

Tabelle IX.

Folge-Nr. d. Versuche	1 Tl. S_{10} auf	Krystalle beobachtet	Auslösch.-winkel	Zusammen-setzung
1	1 Tl. Wasser	wie Fig. 5	10—15°	1—1—1
2	3 " "	Gemisch von Fig. 5 und Fig. 12	10—15° u. 90°	1—1—1 u. 10—9—7
3	5 " "	Fast ausschliefslich Fig. 12; wenige Fig. 5	id.	10—9—7 mit wenig 1—1—1
4	10 " "	Ausschliefslich Fig. 12	90°	10—9—7
5	20 " "	Gemisch von Fig 12 und Fig. 10	90°	10—9—7 u. 6—5—8
6	24 " "	Ausschliefslich Fig. 10	90°	6—5—8

dann löst sich das feste Salz teilweise und krystallisiert bei Abkühlung gröfstenteils wieder aus als 6—5—8. Doch werden nach erneutem Kochen mit frischem Wasser die Krystalle allmählich zersetzt; sie werden trübe und zerbröckeln; es entsteht krystallinisches B_{2-1-1}, wie auf S. 373 ausführlich beschrieben ist.

Die Krystalle von 10—9—7 und 6—5—8 waren leicht zu unterscheiden, denn bei dieser höheren Temperatur kamen die letzten stets in der Form von Rechtecken vor, wie *b* in Fig. 10, die ersten als *a* und *c* in Fig. 12. Zu beachten ist, dafs unter den Krystallen von 10—9—7 oft Wachs- oder Skelettformen vorkommen (Fig. 14 a), und dafs nach dem Kochen der Krystalle von 6—5—8 mit Wasser einige gröfsere Krystalle entstanden waren.

Es ist weit davon, dafs die Umsetzung schon befriedigend erläutert ist. Bei Wiederholung des Versuches 2 (Tabelle IX) wurde das eine Mal mehr 1—1—1, das andere Mal mehr 10—9—7 beobachtet; beim Versuch 1 und 2 (auf S. 371 vorkommend) wurden ausschliefslich Krystalle wie in Fig. 12 erhalten, obgleich 1 Teil S_{10} mit 3 Teilen Wasser heifs digeriert war; keine Krystalle wie Fig. 6, mit einem Auslöschungswinkel von 10—15° waren dabei zu finden.

Es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, dafs die Dauer der Erwärmung mit der Mutterlauge bei diesen Versuchen verschieden, und auf die Umsetzung von 1—1—1 in 10—9—7 von Einflufs gewesen ist. Jedoch auf die Umsetzung von 10—9—7 in 6—5—8 hat die Dauer der Erwärmung mit der Mutterlauge keinen oder nur geringen Einflufs (wie die Versuche auf S. 372 bewiesen haben). Aus der mikroskopischen Betrachtung der Krystalle liefs sich dieser

Einflufs wenigstens nicht ableiten; wohl hatte der Gehalt an N_2O_5 etwas abgenommen: von 9.2 auf 8.9. Fraglich bleibt es, nach meiner Ansicht, ob die Zusammensetzung der Krystalle 10—9—7 nicht eine wechselnde ist, worin kein einfaches Verhältnis der Molekülzahl zwischen Bi_2O_3, N_2O_5 und H_2O vorkommt, weil mehr oder weniger N_2O_5 durch H_2O ersetzt werden kann, ohne dafs die Krystallform vernichtet wird, und wobei höchstens kleinere morphotropische Änderungen auftreten können,[1] wie eine Ausbildung gewisser Krystallflächen, Änderungen in den Axenwinkeln u. s. w. Jedoch wie weit solche chemische Ersetzungen oder Substitutionen gehen können, ohne dafs der krystallinische Bau zerbrochen wird, und welchen Einflufs sie auf die Krystallform haben, davon wissen wir noch sehr wenig.

Und was das Krystallwasser anbetrifft, hat in der letzten Zeit Tammann beobachtet, dafs es chemische Verbindungen giebt, die unter Dampfdruckverminderung Wasser verlieren, innerhalb gewisser Grenzen, ohne dafs die Krystallform zerbrochen wird, und dieses Wasser bei Dampfdruckvermehrung wieder aufnehmen können. Innerhalb dieser Grenzen sind sie dann vom Dampfdruck kontunierlich abhängig.[2]

Dieses neue Untersuchungsfeld ist kaum geöffnet. So können wir hier nur darauf weisen, dafs möglicherweise darin eine Erklärung der Bildung derjenigen basischen Salze, welche auf 1 Mol. Bi_2O_3 weniger als 1 Mol. N_2O_5 und keine ganze Zahl von Mol. H_2O enthalten, zu suchen ist.

---

[1] So fand ich, dafs die hexagonale Krystallform von $Fe_2O_3 . Na_2O$ sich nicht ändert, wenn ein grofser Teil von Na_2O durch Wasser ersetzt wird. Die Verbindung behielt ihre krystallinische Eigenschaften und ihre Eigenschaften als chemische Verbindung (v. B. und Klobbie, *Zeitschr. prakt. Chem.* **46** (1892), S. 523—528). Es gelang jedoch nicht, alles Na_2O durch H_2O zu ersetzen. Eine Substitution von FeO durch Fe_2O_3 im Vivianit, wodurch der Vivianit sich bläut, beobachtete und erhielt ich durch Einwirkung der Luft. Die Substitution fand innerhalb gewisser Grenzen, wohl bis zu der Hälfte des FeO-Gehaltes, statt (*Z. anorg. Chem.* 22 (1899.) S. 333). Neben diesem Vivianit wurde ganz oxydiertes Ferriphosphat gefunden, welches gewifs daraus entstanden und ganz amorph war.

[2] Tammann, Über die Dampfspannung von krystallisierten Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert (*Zeitschr. phys. Chem.* 27, 323—336). Die theoretische Deutung ist noch nicht abgeschlossen. Müssen hier Mischkrystalle von isomorphen Hydraten angenommen werden?

Eine fortgesetzte Untersuchung über die Bildung und Zusammensetzung derselben ist also erwünscht.

Die angeblichen basischen Salze,
5—4—9, 4—3—9, 5—3—8, 5—3—6.

Es war nun die Frage, 1. ob diese Salze wirklich bereitet sind, oder überhaupt bestehen können; 2. ob sie Gemische sind von verschiedenen basischen Salzen, z. B. B_{6-5-8} mit B_{2-1-1}, oder 3. auf ungenauen Analysen beruhen.

§ 5. Das Salz 5—4—9.

Das Salz 5—4—9 spielt eine grofse Rolle in der Litteratur, namentlich in den Untersuchungen von Becker (14, 15, 22) und Janssen (16, 17, 21) im Jahre 1848, 1851, 1854. Becker erhielt es aus S_{10}, oder dessen saurer Lösung, oder aus den Schüppchen B_{1-1-2}, als lange Nadel, oder kurze dicke Prismas, und fand für beide dieselbe Zusammensetzung.[1] Auch Janssen fand die beiden Krystallformen, doch erhielt diese auch, wenn er warmes Wasser (45—80°) anwandte, und mit kaltem oder warmem Wasser auswusch.[2]

Aus seinen Analysen leitet er auch die Formel 5—4—9 ab.

So sollte dann die Bildung unabhängig von Temperatur und Verdünnung der Lösung sein. Diese Annahme ist jedoch nicht berechtigt.

---

[1] Dicke Prismas: 79.85—14.52—5.63 = 5—3.9—9
Nadeln: 80.16—14.58—5.62 = 5—3.9—8.4[5].

[2] Janssen bereitete das Salz in 60 Versuchen:

a Behandlung von 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen kalten Wassers, bis das zuerst entstehende Salz krystallinisch geworden war.

b Idem, wobei die Mutterlauge für 1/4, 1/2, 3/4 und für 4/4 abgegossen und durch ebensoviel Wasser von 15—20° ersetzt wurde, bevor die Schüppchen krystallinische Stäbchen geworden waren.

c Idem, nachdem die Schüppchen krystallinisch geworden waren.

d Wiederholung der Versuche nach *b* und *c* bei der Temperatur von 45—50° und bei 70—80°.

e Behandlung der Schüppchen mit viel kaltem Wasser.

f Behandlung der Schüppchen mit siedendem Wasser und entweder mit kaltem oder mit warmem Wasser abwaschen, bis das Waschwasser neutral geworden.

Wenn man das mittlere Resultat der 40 Analysen (alle nach verbesserten Atomgewichten umgerechnet) von Janssen berechnet, nämlich von den Versuchen 12—42 (nach den Methoden *a*, *b*, *c*, *d*) und den Versuchen 45, 46, 49, 52—56 (Methoden *e* und *f*), bekommt man: 5—4.04—9.

Die Krystallform war oft verschieden, und diese Differenzen lassen sich nicht in Übereinstimmung bringen mit seinen verschiedenen Bereitungsmethoden, wie ich in den einzelnen Fällen ausführlich nachgespürt habe. Seine Analysen ergeben wohl im Mittel 5—4—9, doch laufen aus einander zwischen 6—5—9 und 4—3—8. Diese Differenzen sind auch nicht in Übereinstimmung mit der Annahme, dafs diejenigen Versuche, welche die Formel 5—4—9 lieferten, bei höheren Temperaturen und gröfserer Verdünnung gemacht waren.[1] In einer zweiten Abhandlung (21, 1854) erkennt er wohl, dafs langwieriges Waschen mit Wasser das Salz 5—4—9 allmählich weiter zersetzt, und macht noch 50 Versuche, wobei er verschiedene basische Salze auf verschiedene Weise (mit viel oder wenig Wasser, kalt oder warm) bereitet, doch ist daraus nichts Sicheres abzuleiten. Auch durch Einwirkung von heifsem Wasser auf S_{10} oder den Schüppchen bekommt er mitunter die Zusammensetzung 6—5—9.

Becker meinte im Jahre 1854 (22) noch eine Modifikation von 5—4—9 entdeckt zu haben, welche unter dem Namen Becker's β-Subnitrat erwähnt wird. Es sollte bei 45° entstehen durch Berührung der Schüppchen mit dieser Mutterlauge, und leichter durch kaltes Wasser angegriffen werden, kürzere Krystalle bilden, jedoch

---

[1] Die Maxima und Minima betrugen:

	Nach Methode *b*	Nach Methode *c*
Maximum	Vers. 26 . . . . . 6—5.0—9.9³	Vers. 30 . . . . . 5—4.98—10
Minimum	Vers. 20 . . . . . 5—4.0—8.4⁵	Vers. 31 . . . . . 4—3.0 —7.5

Janssen behauptet zwar, falls die Analysen 4—3—9 ergaben, dafs aus der Bereitungsweise folgte, dafs das Salz 5—4—9 entstanden war und 4—3—9 auf Analysefehlern beruhte. In diesen Fällen waren die Krystalle grofs und darum durch $BaCO_3$ nicht ganz zersetzt worden.

Versuch 26, wobei die Temperatur 80° und die ganze Mutterlauge ersetzt war und wobei also der niedrige Gehalt an N_2O_5 zu erwarten war, ergab: $6-5.0^4-9.9^3$. Dagegen ergab Versuch 20, wo die Mutterlauge nur halb ersetzt war und die Temperatur auch 80° betrug: $5-4-8.4^5$.

Auch die Versuche *e* und *f* ergeben höhere und niedrigere Gehalte an N_2O_5, welche willkürlich scheinen.

Vers. 45	viel kaltes Wasser	5—3.9—9.1
„ 49	kalt ausgewaschen	5—4—8.3
„ 43, 48, 50	mit sied. Wasser ausgewaschen	5—(4.1—3.9)—(8—6.5)
„ 51	S_{10} mit 6 Tl. kalten Wassers u. dann in sd. Wasser ausgegossen.	6—5—8.8

dieselbe Zusammensetzung besitzen.[1] JANSSEN findet wohl dieselbe Zusammensetzung,[2] doch nimmt keine Modifikation an, weil es durch wenig kaltes Wasser nicht geändert wird.

Die Analysen von BECKER und JANSSEN weisen also auf die Formel 6—5—8; ihre Bestimmungsmethode der Salpetersäure war fehlerhaft (siehe S. 344) und in gewissen Fällen haben sie das basische Salz durch Auswaschen schon weiter zersetzt.

Um diese Aussprache zu bestätigen, wurden, genau nach Vorschriften von JANSSEN, einige der schon mitgeteilten Versuche gemacht. Indem JANSSEN[3] nach der Methode 2 (Lösen der Schüppchen in viel Wasser, woraus sich die Krystalle absetzen S. 369), erhielt:

79.57—14.76—5.67 = 5—4—9,

so wurde von Herrn RUTTEN erhalten:

79.70—15.70—4.51 = 6—5.0—8.4.

Ebenso nach der Methode 4 (Behandlung der Schüppchen mit der Mutterlauge bei 75—80° S. 370). Nach JANSSEN

(4.)79.78—14.83—5.39 = 5—4—8.5,

nach RUTTEN:

80.10—15.74—4.16 = 6—5.0[4]—8.0[4]
79.90—15.70—4.40 = 6—5.0[4]—8.5

Es ist also bewiesen, dafs BECKER und JANSSEN nicht B_{5-4-9}, sondern $B_{6-5-8(9)}$ bereitet haben und dafs die Existenz des Salzes B_{5-4-9} noch ganz fraglich ist.

Das Salz 4—3—9.

DUFLOS (4) und HERBERGER (5) sollten dieses Salz (was sie Magesterium nannten) nach ihren Analysen schon erhalten haben. DUFLOS bereitete es durch Zersetzung von S_{10} mit 20 Teilen heifsen Wassers, langes Auswaschen und Trocknen bei 100°.[4] HERBERGER ebenso, doch wusch mit heifsem Wasser aus, bis das Filtrat ge-

---

[1] BECKER fand: 77.95 — 16.00 — 6.0 = 5—4.4[5]—10
79.8 —14.99 — 5.21 = 5 - 4.0[5]—8.4.
[2] JANSSEN: 79.8 —14.88—5.32 = 5 - 4.0[2]—8.6.
[3] Versuch 14. *Arch der Pharm.* 68, 136.
[4] Er fand: 4 — 2.96—8.36 und gab die Formel: $4(Bi_2O_3)3(N_2O_5).9H_2O$.

schmacklos war.[1] BECKER (14) beschreibt es als ein Produkt des Auswaschens von 6—5—9 bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte und erhielt es in prismatischen Krystallen, gröfser als von 6—5—9, und dabei noch grofse Krystalle, welche augenscheinlich eine andere Form hatten. JANSSEN meinte (im Jahre 1851) es wäre ein Gemisch. Diejenigen seiner Analysen, welche 4—3—9 ergaben, betrafen Fälle, wo gröfsere Krystalle entstanden waren und wohl 6—5—9 anwesend war, doch die Krystalle durch das $BaCO_3$ nicht ganz zersetzt waren. Im Jahre 1854 kommt er jedoch von dieser Meinung zurück und betrachtet es als ein Zersetzungsprodukt des β-Subnitrats von BECKER, oder von 5—4—9 durch viel kaltes Wasser, ja selbst von 6—5—9 durch wenig Wasser. Das letzte sollte nur durch einen labileren Gleichgewichtszustand von 6—5—9 zu erklären sein.

DUFLOS und HERBERGER haben das Salz 6—5—9 durch das lange Auswaschen weiter zersetzt und ohne Zweifel ein Gemisch desselben mit 2—1—1 analysiert.

Um die Zusammensetzung von BECKER's gröfseren Krystallen zu kontrollieren, bereitete Herr RUTTEN diese durch Behandlung von 6—5—9 mit siedendheifsem Wasser (5. Methode S. 390). Sie waren jedoch noch gemischt mit den kleineren rechteckigen Krystallen; es gelang nicht, ein Präparat zu erhalten nur aus den grofsen Krystallen bestehend (Fig. 11 und S. 370).

Indem nun BECKER erhielt:

79.77—13.86—6.37 = 4—3—8.1

und JANSSEN

80.55—13.88—5.58 = 4—2.9—7.2,

so wurde jetzt erhalten für die Zusammensetzung der grofsen Krystalle mit einigen kleineren vermischt: RUTTEN

80.35—15.44—4.21 = 6—4.96—8.1 lufttrocken
80.45—15.46—4.08 = 6—5.0—7.96 schwefelsäuretrocken.

BECKER und JANSSEN haben gewifs das Salz durch langes Auswaschen teilweise zersetzt und aufserdem Analysefehler gemacht. Obgleich nach derselben Methode bereitet, kam jetzt wieder das Salz

---

[1] Er fand für das Salz aus der sauren Lösung bereitet:
80—14.27—5.72 = 5—3.85—9.25
aus S_{10} bereitet: 79.7 – 14.39—5.9 = 5—3.85—9.60.
Er bestimmte die Salpetersäure mit $BaCO_3$.

6—5—8 zum Vorschein. Das Salz 4—3—9 ist also ganz fraglich geblieben.[1]

Das Salz 5—3—8(6) = 1 : 0.6 : 1.6 (1.2).

Bei der fortgesetzten Wirkung von Wasser auf das Salz 1—1—1 (oder 6—5—8) haben BECKER und JANSSEN noch Produkte erhalten, die sich dem Salz 1—0.5—1 nähern, und für welche sie Formeln aufgestellt haben, ohne einen Beweis zu liefern, dafs hier eine einheitliche krystallinische Verbindung gebildet war. BECKER[2] (1848) beschreibt es dann auch als amorph. Es ist wohl ein Gemisch von 2—1—1 mit noch nicht ganz zersetztem Salz gewesen.

§ 6. Die Zusammensetzung des Magisterium Bismuthi der Pharmakopoeae.

Die Vorschrift der Pharmakopoeae und die Meinungen über die chemische Zusammensetzungen laufen sehr aus einander.[3] Die Lösungen oder die Krystalle von S_{10} müssen nach der einen mit warmem, nach der anderen mit heifsem, nach der dritten mit siedendem Wasser zersetzt und der Niederschlag ausgewaschen werden.

Mit wenig Wasser (Ph. Austr., Dan., Hung., Norv., Rom.)
„ nicht zu viel Wasser (Ph. Helv.)
„ wenig Wasser (Ph. Neerl.)
„ ein Vol. Wasser (Ph. Germ.)
„ 40 T. Wasser (Ph. Britt.)
Wiederholt mit Wasser (Ph. Belg.)

---

[1] JANSSEN beschreibt noch ein anderes Hydrat 5—4—7 aus S_{10}, bereitet durch Übergiefsen mit siedendem Wasser, BECKER ein Hydrat 5—4—12 durch Eindampfen einer Wismutnitratlösung.

[2] BECKER erhielt es als Absatz aus einer Lösung von 1—1—2 in einer sehr grofsen Menge Wasser.

83.76 — 11.6 - 4.64 = 5 - 2.95 — 7.15.

JANSSEN (1851) aus S_{10} mit 24 Teilen Wasser und so viel verdünnter Natronlauge, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte.

84.61 — 11.51 — 3.88 = 5 — 2.90 — 5.9.

Im Jahre 1851 betrachtete JANSSEN es als das Endprodukt von Wasser auf S_{10}, und erhielt es

aus 1—1—2 mit viel kaltem Wasser
aus 6—5—9 mit kaltem und mit kochendem Wasser
aus 5—4—9 mit kochendem Wasser.

[3] HIRSCH, Universal Pharmakopoea.

Für das Trocknen wechseln die Vorschriften ab zwischen 20° und 65.6°. Der Niederschlag mufs schwer sein nach der Pharm. Britt. und U.S.; dagegen leicht nach der Pharm. Suec. Er mufs enthalten:

76—78% Bi_2O_3 (Ph. Gall.)
79—81% „ (Ph. Russ.)
79—82% „ (Ph. Germ.)
79—82% „ (Ph. Neerl.)

THOMS[1] hat bemerkt (1898), dafs diese Grenzen zu weit genommen sind. Er meint, dafs das Präparat aus wechselnder Menge von $Bi(OH)(ONO_2)^2$ (d. h. 1—2—1) mit $BiO(ONO_2$ = 1—1 und BiO.(OH) bestehen. Diese Vermutung ist nicht auf Beobachtungen gegründet, und nur ein Formelnspiel. In einzelnen Handbüchern findet man auch solche Formeln angegeben.[2]

HAGER[3] hält es für H_2BiNO_5 (1—1—2), welches durch Berührung mit kaltem Wasser in grofsen Krystallen von $H_8Bi_5N_3O_{19}$ (5—3—8) übergeht. SCHWANERT[4] meint, es sei ein Gemisch von 1—1—1 mit 4—3—9 oder mit 2—1—1 und auch mit 2—2—1; BINZ[5] ein Gemisch von 1—1—2 mit 1—1 und BiO.OH; GMELIN-KRAUT[6] ein Gemisch von 1—1—2 und 2—1—1. PINNER[7] nimmt nur ein basisches Salz an, nämlich $BiNO_3(OH)^2$ (1—1—2)[8] und hält das Magisterium für ein Gemisch von 4 Mol. dieses Salzes mit 1 Mol. des Hydrats BiO-OH. Diese Formel ist die alte Formel von JANSSEN (5—4—9), jedoch in einem modernen Gewand. Nach der Pharm. Britt., Gall., Hung., U.S., ist die Zusammensetzung $BiONO_3H_2O$ = 1—1—2. Die meisten der übrigen nennen es ein Gemisch von 1—1—2 mit 2—1—1. Die Pharm. Norv. giebt die Formel 5—4—9 und die Belg. die Formel 4—3.

Alle Angaben, als sollte das Magisterium ganz oder zum Teil aus 1—1—2 bestehen (HAGER, BINZ, GMELIN-KRAUT, PINNER, die

---

[1] *Ber. Pharm. Ges.* 8, 119.

[2] K. VERLAAN, De geneesmiddelen der Nederl Ph. 1898. SCHMIDT, Pharmac. Chem. 1893. Kommentar zum Arzneibuch für das deutsche Reich (1891).

[3] HAGER, Kommentar zur Pharm. Germ. 2. Verlag. I. 455.

[4] SCHWANERT, Lehrbuch der Pharm. Chem. 1883. II. 603.

[5] BINZ, Grundzüge der Arzneimittellehre. 1886.

[6] GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. 1897. II, 2, 1038.

[7] PINNER, Repetitorium der anorg. Chem. 1898.

[8] = $Bi{<}^{O(NO_2)}_{OH}{}_{OH}$.

Pharm. Britt., Gall., Hung., U.S.) sind zu verwerfen. Denn diese Zusammensetzung gehört den Schüppchen, welche nur in der Kälte entstehen, und alle Pharmakopöen schreiben vor S_{10} mit ± 20 Teilen warmen oder siedenden Wassers zu zersetzen. Auch kann es nicht 1—1—1 enthalten (SCHWANERT, BINZ), weil ± 20 Teile heifses Wasser angewandt werden. Ein Verhältnis 5—3—8 (HAGER), oder (5—4—9) PINNER, 2—1—1 (SCHWANERT) ist nicht möglich, oder würde auf eine zweite eingreifende Zersetzung durch zu langes Auswaschen weisen.

Nach der Bereitungsart mufs das Magisterium Bismuthi bestehen aus 10—9—7 oder 6—5—8 oder ein Gemisch von beiden; langwieriges Auswaschen wird eine teilweise Umsetzung zu 2—1—1 bewirken. Dies wurde durch den folgenden Versuch bestätigt. Nach der Pharm. Germanica wurde 1 Teil S_{10} mit 4 Teilen Wasser feingerieben, in 21 Teile siedenden Wassers gegossen, gleich abfiltriert und mit 1 Vol. kalten Wassers (auf 1 Vol. des Niederschlages) abgewaschen. Der Niederschlag, vor und nach dem Auswaschen mikroskopisch betrachtet (Fig. 13), war augenscheinlich ungeändert. Er zeigte Krystalle (*a*) von 10—9—7 gemischt mit rechteckigen Krystallen (*b*) von 6—5—8(9). Die Analyse ergab damit in Übereinstimmung:

80.43—16.73—2.84 = 10—8.9—9.1 oder = 6—5.34—5.46.

Für die Formel 10—9—7 hat es zu wenig Salpetersäure und zuviel Wasser, für 6—5—8 das Umgekehrte.

Vierter Abschnitt.

Gleichgewichte im System [Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O], Isothermen und Quadrupelkurven.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte im System [Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O] können nach dem Vorherigen als feste Phasen in Betracht genommen werden:

$Bi_2O_3.3N_2O_5.10H_2O$,	S_{10}
$Bi_2O_3.3N_2O_5.4H_2O$,	S_4
$Bi_2O_3.3N_2O_5.3H_2O$,	S_3
$Bi_2O_3.1N_2O_5.2H_2O$,	B_{1-1-2}
$Bi_2O_3.1N_2O_5.1H_2O$,	B_{1-1-1}
$6Bi_2O_3.5N_2O_5.8(9)H_2O$,	$B_{6-5-8(9)}$
$2Bi_2O_3.1N_2O_5.1H_2O$,	B_{2-1-1}

und wahrscheinlich auch die basischen Salze

$$Bi_2O_3.2N_2O_5.2H_2O, \quad B_{1-2-2},$$
$$10Bi_2O_3.9N_2O_5.7H_2O, \quad B_{10-9-7}.$$

Die drei letzten Salze sind aufser Betrachtung gelassen. Ebenso die Dampfphase; alle Versuche wurden bei Atmosphärendruck angestellt. Die Resultate sind auf die bekannte Weise graphisch vorgestellt im gleichseitigen Dreieck Fig. 16. Wegen des hohen Atomgewichtes des Wismuts sind nicht die Zahlen der Moleküle, sondern die Prozentzahlen als Koordinate (deren Summe = 100 ist) eingetragen. Die Punkte im Dreieck sind mit denselben Nummern versehen als die Folgenummern der betreffenden Versuche und Analysen, welche in den untenstehenden Tabellen mitgeteilt sind.[1] Die Punkte der Quadrupelkurven sind mit einem Kreuz angedeutet. Die Isothermen werden bestimmt bei 20°, 30° und 65°; bei 9° bestimmte ich nur einzelne Punkte.

§ 1. **Die Isotherme bei 20°.**

Diese Isotherme besteht für die festen Phasen B_{1-1-2}, B_{1-1-1}, S_{10} und S_8 aus 4 Zweigen, I, II, III, IV (Fig. 16). Die bestimmten Punkte, mit den Analysen der Lösungen, sind angegeben in der Tabelle X. Für die feste Phase B_{6-5-8} ist nur ein Punkt bestimmt.

Zweig I.

Die feste Phase besteht aus den Schüppchen von B_{1-1-2}. Der Zweig ist konstruiert mit Hilfe der bestimmten Punkte 1, 2, 3, 4, 5, 6. Er endet irgendwo in einem Punkte zwischen 6 und 7, wo ein Quadrupelpunkt (x) liegen mufs und wo die Lösung mit zwei festen Phasen (B_{1-1-2} und B_{1-1-1}) im Gleichgewicht ist, denn Punkt 7 gehört zu dem Zweig II. Ob der Zweig I sich für labilere Gleichgewichte noch weiter als Punkt x fortsetzen kann, ist nicht untersucht. Die Löslichkeit des Salzes nimmt mit dem Gehalt an Salpetersäure stark zu, von < 0.12 Mol. Bi_2O_3 und < 1.61 Mol. N_2O_5 bis ± 9 und ± 33. Das Verhältnis der Mol. Salpetersäure zu den Mol. Bi_2O_3 dagegen nimmt stark ab, denn es fällt von > 13 Mol. : 1 Mol. auf $\pm 3.7 : 1$.

---

[1] Die Versuche und Analysen sind ausgeführt wie im zweiten Abschnitt (S. 349) mitgeteilt ist.

Tabelle X.

Folgenummer des Versuches	In die Schüttelflasche gebracht	In 100 g der flüssigen Phase gefunden		In 1000 Mol. Wasser gelöst			Feste Phase	
	Auf 1 Teil S_{10}	g Bi_2O_3	g N_2O_5	Mol. Bi_2O_3	Mol. N_2O_5	Verh. der Mol. $Bi_2O_3 : N_2O_5$		
1	24.4 Tl. Wasser	0.321	0.963	0.126	1.61	1 : 12.8	B_{1-1-2}	
2	24.3 „ „	0.337	0.982	0.132	1.66	1 : 12.6	„	
3	±11 „ „	3.54	4.68	1.490	8.50	1 : 5.7^{0}	„	Zweig
4	3.2 „ „	6.37	7.17	2.844	13 82	1 : 4.8^{6}	„	I
5	verd. Salpeters.	13.67	12.50	7.165	28.10	1 : 3.9^{2}	„	
6	„	14.85	13.31	8.00	30.90	1 : 3.8^{6}	„	
7	„	18.74	15.90	10.50	38.65	1 : 3.6^{8}	B_{1-1-1}	
8	„	23.50	19.21	15.88	55.98	1 : 3.5^{2}	„	
9	„	23.50	19.29	15.94	56.20	1 : 3.5^{3}	„	
10	„	27.15	20.96	20.74	67.32	1 : 3.4^{8}	„	Zweig
11	„	28.11	21.64	21.66	71.82	1 : 3.3^{1}	„	II
12	„	29.50	22.53	23.80	78.34	1 : 3.2^{9}	„	
13	„	30.19	22.90	24.91	80.00	1 : 3.2^{1}	„	
14	„	31.48	23.70	27.20	83.84	1 : 3.0^{8}	„	
15	S. v. 6.13 % N_2O_5	32.93	24.83	30.15	97.97	1 : 3.2^{5}	B_{1-1-1}	Quad.-
15 bis[1]	S. v. 6.13 % N_2O_5	32.80	24.86	30 00	97.86	1 : 3.2^{6}	u. S_{10}	Punkt
16[2]	S. v. 6.816 % N_2O_5	32.67	24.70	29.70	96.57	1 : 3.2^{5}	S_{10}	
17	S. v. 7.0 % N_2O_5	32.59	24.60	29.58	95.79	1 : 3.2^{4}	„	
18	S. v. 8.4 % N_2O_5	32.24	24.68	28.84	95.51	1 : 3.3^{0}	„	
19	S. v. 11.5 % N_2O_5	30.74	25.13	26.97	94.84	1 : 3.5^{2}	„	
20	S. v. 13 % N_2O_5	29.82	25.30	25.74	93.98	1 : 3.6^{9}	„	
20 bis	S. v. 13 % N_2O_5	29.84	25.30					
21	S. v. 24 % N_2O_5	24.16	28.25	19.65	98.76	1 : 5.0^{3}	„	Zweig
22	S. v. 36 % N_2O_5	16.62	35.40	13.39	122.93	1 : 8.7^{8}	„	III
23	S. v. 47 % N_2O_5	12.17	43.37	10.51	162.58	1 : 15.4^{6}	„	
24	S. v. 51 % N_2O_5	11.66	46.62	10.81	186.23	1 : 17.2^{0}	„	
25	S. v. 54 % N_2O_5	11.19	49.38	10.99	208.8	1 : 19.0^{0}	„	
26	S. v. 56 % N_2O_5	11.19	50.20	11.22	217.2	1 : 19.3^{6}	„	
27	S. v. 65 % N_2O_5	15.20	54.66	19.37	302.28	1 : 15.6^{0}	„	
28	S. v. 70 % N_2O_5	20.76	53.75	33.51	355.87	1 : 10.6^{2}	„	
29		27.85	51.02	51.00	403.00	1 : 7.9^{1}	S_{10} u. S_3	Quad.-Punkt
30	wasserfr. Salpeters.	8.58	68.28	14.35	492.0	1 : 34.3	S_3	Zweig
31	Bi_2O_3 u. wasserfreie Salpetersäure	4.05	74 90	7.45	592.9	1 : 79.5	„	IV

[1] Um zu kontrollieren, ob das Gleichgewicht wirklich erhalten war, wurde bei mehreren Versuchen das Schütteln noch einmal während 5 Stunden wiederholt, und darauf die Lösung aufs neue analysiert, z. B. Analyse 15 bis und 20 bis.

[2] Die Punkte 15, 16 und 17 fallen in Fig. 16 fast zusammen.

Zweig II.

Dieser läuft von x bis B; darauf sind die Punkte 7—14 bestimmt. Im Punkte B tritt die feste Phase S_{10} auf. B ist also ein Punkt einer Quadrupelkurve, wo B_{1-1-1} und S_{10} mit derselben Lösung im Gleichgewicht sind. Dieser Zweig ist am unteren Ende, bei x, noch weiter verfolgt (also in der Richtung nach verdünnteren Lösungen). Denn die Schüppchen gehen in der Lösung allmählich über in B_{1-1-1}, wie S. 375 mitgeteilt. Die Änderung, welche die Flüssigkeit dabei erfährt, wobei das System in etwas stabileren Zustand übergehen mufs, ist höchst gering:

		Lösung		Feste Phase
		Bi_2O_3	M_2O_5	
Versuch 3	im Juni	3.54 %	4.68 %	B_{1-1-2}
	im September	3.52 %	4.69 %	B_{1-1-1}

Die Änderung ist durch die Analyse kaum nachweisbar.

Wenn B_{1-1-2} in B_{6-5-8} übergeht (S. 375), ist die Änderung der Lösung auch noch gering:

Versuch 2	im Juni	0.33 %	0.98 %	B_{1-1-2}
	im September	0.22 %	1.06 %	B_{6-5-8}

Die Lösungen wurden vor dem Analysieren (im Sept.) wieder einige Stunden mit den festen Phasen bei 20° geschüttelt.

Der Gehalt an Bi_2O_3 in der Lösung ist etwas vermindert, an N_2O_5 entsprechend vermehrt. In Fig. 16 konnten diese kleinen Differenzen nicht angegeben werden. Man darf also annehmen, dafs der erstere Teil von Zweig II (wo B_{1-1-1} die feste Phase) und der Zweig I′ (wo $B_{6-5-8(9)}$ die feste Phase) fast zusammenfallen mit Zweig I (wo B_{1-1-2} die feste Phase), obgleich sie etwas darunter gelegen sind und einen stabileren Zustand darstellen. Die Zweige I und II und I′ und II bilden ungefähr eine Gerade.

Die Löslichkeit von B_{1-1-1} in salpetersäurehaltigem Wasser nimmt mit dem Gehalt an Salpetersäure stark zu; das Verhältnis von der Salpetersäure zu dem Wismutoxyd dagegen nimmt wieder ab, wie im ersten Zweig, denn:

	In 1000 Mol. Wasser gelöst	Verhältnis in Molek.
Versuche 7–15	Bi_2O_3 ± 9—30 Mol.	1 : ± 3.7 bis 1 : 3.2[5]
	N_2O_5 ± 33—97[5] „	

Im Quadrupelpunkt enthält die Lösung nur wenig Salpetersäure mehr als im neutralen festen Salze; denn wo S_{10} auftritt, ist eine Menge von 0.25 Mol. N_2O_5 genügend, um 1 Mol. neutrales Salz bei 20° in 33 Mol. Wasser ohne Zersetzung zu lösen.

Zweig III. Feste Phase S_{10}.

Dieser Zweig, bei *B* anfangend, endet im Quadrupelpunkte *C*, wo eine neue feste Phase, das neu entdeckte S_3 auftritt. Aus der Form der Isotherme in diesem Zweig ergiebt es sich, dafs die Löslichkeit des Salzes S_{10} erst stark vermindert, ein Minimum erreicht und dann wieder stark wächst, indem die Salpetersäure fortwährend zunimmt. Die Analysen (Versuche 16—29, Tabelle X) ergaben:[1]

	In 1000 Mol. Wasser sind gelöst:		
	Im zweiten Quadrupelpunkt (*B*)	Im Minimumpunkt	Im dritten Quadrupelpunkt (*C*)
Bi_2O_3	30.0[7] Mol.	11 Mol.	51 Mol.
N_2O_5	97.7 Mol.	208[8] Mol.	403[4] Mol.

Verhältnis von Bi_2O_3 zu N_2O_5 in der flüssigen Phase:

1 : 3.25[5]	1 : 19.0	1 : 7.9[1]

Zweig IV mit der festen Phase S_3.

Dieser Zweig, welcher bei *C* anfängt, ist bis *D* verfolgt durch Bestimmung der Punkte 30 und 31 (*D*).[2] Die Löslichkeit nimmt stark ab, ebenso wie das bei dem Hydrargyrisulfat ($HgO.SO_3$) der Fall ist (Hoitsema), indem zu gleicher Zeit der Säuregehalt der Lösung stark zunimmt. Zur Verfolgung dieses Zweiges an *D* vorbei wird es nötig sein, um das Anhydrid (N_2O_5) in HNO_3 zu lösen.

---

[1] Um die letzten Punkte 27, 28 und *C* zu erreichen, mufste Salpetersäure von mehr als 56% N_2O_5 benutzt werden. Deswegen wurde reine wasserfreie Säure (HNO_3) bereitet und in verschiedenen Verhältnissen mit Salpetersäure von 1.4 spez. Gew. gemischt.

[2] Für die Bestimmung des Punktes *D* ist Bi_2O_3 in wasserfreie Salpetersäure gelöst, denn *D* liegt ungefähr auf der Linie *SQ*. *S* (Fig. 16) ist der Punkt auf der Linie *AR*, welcher der Zusammensetzung von $N_2O_5 . H_2O$ entspricht. Auf der Linie *QS* liegen alle Lösungen von Bi_2O_3 in wasserfreier Salpetersäure.

Vielleicht wird dann ein vierter Quadrupelpunkt auftreten und ein Zweig V mit dem anhydrischen Salz S_0 als feste Phase. Ob vorher ein Minimumpunkt auftreten wird, wie im dritten Zweig, ist ungewifs.

	In 1000 Mol. Wasser gelöst bei 20°	
	Im dritten Quadrupelpunkt (*C*)	Im Punkt 31
Bi_2O_3	51 Mol.	7.4[5] Mol.
N_2O_5	403 Mol.	592.9 Mol.

Verhältnis von Bi_2O_3 zu N_2O_5 in der flüssigen Phase:

1 : 7.9	1 : 79.5

Die Zusammensetzung der Lösung im Punkt 31 wird wahrscheinlich nicht viel entfernt sein von der Lösung, die einem vierten Quadrupelpunkt entsprechen wird.

§ 2. Isothermen bei 9°, 30° und 65°.

Isotherme bei 9°.

Von dieser Isotherme wurden nur zwei Punkte auf Zweig II bestimmt, und der Quadrupelpunkt zwischen den Zweigen II u. III.

Tabelle XI.

					Gelöst in 1000 Mol. H_2O		Verhältnis von $Bi_2O_3 : N_2O_5$ in Mol.
	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Feste Phase	Bei 9°	Mol. Bi_2O_3	Mol. N_2O_5	
Versuch 32	20.8	17.1	B_{1-1-1}	Zweig II	13.0	46	1 : 3.5[3]
„ 33	24.02	19.1[3]	„	Zweig II	16.3	59.6	1 : 3.6[4]
„ 34	31.09	23.8	B_{1-1-1} u. S_{10}	Quadrupelpunkt	26.7	88.2	1 : 3.3[0]
„ 34 bis	31.2	23.9	B_{1-1-1} u. S_{10}	Quadrupelpunkt			

Isotherme bei 30°.

Nur einzelne Punkte wurden bestimmt, und zwar auf Zweig III, und der Quadrupelpunkt von B_{1-1-1} mit S_{10} (*E*).

Tabelle XII.

	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Feste Phase	Bei 30°	Gelöst in 1000 Mol. H_2O: Mol. Bi_2O_3	Mol. N_2O_5	Verhältnis von $Bi_2O_3:N_2O_5$ in Mol.
Vers. 35	34.2	26.5	B_{1-1-1} u. S_{10}	Quadrupelpunkt *E*	33.6	112.3	1 : 3.3[4]
„ 36	28.2	29.6	S_{10}	Zweig III	25.8	116.8	1 : 4.5[1]
„ 37	16.1	47.7	S_{10}		17.2	219.7	1:12.7[6]

Isotherme bei 65°.

Bei dieser Isotherme wurden auf den Zweigen II—IV einzelne Punkte bestimmt.

Tabelle XIII.

	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Feste Phase	Bei 65°	Gelöst in 1000 Mol. H_2O: Mol. Bi_2O_3	Mol. N_2O_5	Verhältnis von $Bi_2O_3:N_2O_5$ in Mol.
Vers. 38	5.55	7.44	B_{1-1-1}	Zweig II	2.4[7]	14.2	1 : 5.7[5]
„ 39	27.62	22.46	„		21.4[2]	76.5	1 : 3.5[7]
„ 40	40.80	31.60	B_{1-1-1} S_{10}	Quadrupelp. *J*	57.21	190.8	1 : 3.3[3]
„ 41	37.82	35.80	S_{10}	Zweig III	55.5	226.1	1 : 4.0[7]
„ 42	35.73	47.02	S_{10} u. S_8	Quadrupelpunkt *L*	80.0	454.4	1 : 5.6[8]
„ 43	4.59	77.90	S_8	Zweig IV	10.1[5]	736.7	1 : 72.6

Mit Hilfe dieser Punkte ist die ganze Isotherme bei 65° in Fig. 16 gezeichnet.

Ob bei der Temperatur von ± 70° noch Quadrupelpunkte zu verwirklichen sind, wo B_{1-1-1} mit B_{6-5-8} oder B_{1-1-1} mit B_{10-9-7} als feste Phasen zusammen sind (in der Nachbarschaft des Punktes 38), läfst sich schwer vorhersagen, weil das Salz B_{1-1-1} in B_{10-9-7} und B_{6-5-8} übergehen kann.

Die Isothermen bei 9° und bei 65° lehren, dafs die Löslichkeit von B_{1-1-1} (und ebenso von $B_{6-5-8(9)}$) sich mit der Temperatur nur wenig ändert. Die Isotherme vom 9° liegt in der Fig. 16 ein wenig über, die von 65° ein wenig unter der Isotherme von 20°. Die Löslichkeit von B_{1-1-1} nimmt also mit der Temperatur ab innerhalb dieser Grenzen.

Jedoch mufs bemerkt werden, dafs in der Nähe des Quadrupelpunktes *B* die Löslichkeit bei 9° wieder kleiner wird als bei 20°, denn in der flüssigen Phase ist gefunden:

	bei 9°	bei 20°
Bi_2O_3	26.7	30.1
N_2O_5	88.2	98.6
Verhältnis in Mol.	1 : 3.3⁰	1 : 3.2⁵.

Der Zweig III behält bei den verschiedenen Isothermen seine Form, insofern er stets durch ein Minimum hingeht. Mit der Zunahme der Temperatur schränkt der Zweig sich ein. Die Löslichkeit von S_{10} nimmt mit der Temperatur zu.

Eine Folge davon ist, dafs die gesättigten Lösungen von B_{1-1-1} bei Erwärmung trübe werden und Salz absetzen, bei Abkühlung dieses Salz wieder auflösen. Die gesättigten Lösungen dagegen von S_{10} bleiben bei Erwärmung klar und werden ungesättigte.

Daher irrt Ditte, wenn er allgemein behauptet: Wenn man eine klare Lösung von Wismutnitrat erwärmt, setzt sich krystallinisches Subnitrat ab.

Isothermen mit S_4 als feste Phase.

Bei dem Versuch, einen Punkt der Quadrupelkurve, mit S_{10} und S_3 als feste Phase, bei 72° zu bestimmen, ergab es sich, dafs weder S_3 noch S_{10} als feste Phase anwesend waren, sondern ausschliefslich Krystalle mit einem Auslöschungswinkel von 90° und von der Zusammensetzung S_4 (schon oben beschrieben auf S. 356). Es war also ein neues Hydrat aufgetreten: $Bi_2O_3.3N_2O_5.4H_2O$. Nur 3 Punkte von drei verschiedenen Isothermen, mit S_4 als feste Phase, wurden bestimmt:

Tabelle XIV.

				Gelöst in 1000 Mol. H_2O		Verhältnis in Molek.
Versuch	Temp.	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Bi_2O_3	N_2O_5	$Bi_2O_3 : N_2O_5$
51	72°	37.23	47.76	96.07	530.7	1 : 5.5′
53	75°	36.74	47.91	92.64	520.2	1 : 5.6′
54	80°	39.75	45.16	101.9	498.9	1 : 4.9⁶

Auf diese Isothermen wird in § 5 (S. 397) zurückgekommen werden.

§ 3. Quadrupelkurven.

Quadrupelkurve mit S_{10} und B_{1-1-1} als feste Phasen.

Die Quadrupelpunkte auf den Isothermen von 9°, 20°, 30° und 65° sind schon auf den vorigen Tabellen mitgeteilt. Es wurden noch einige bestimmt, bei 50°, 64°, dem Temperaturmaximum 75.5° und bei 72°:

Tabelle XV.

					Gel. in 1000 Mol. H_2O		Verhältnis
Versuch	Temp.	Punkt	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Bi_2O_3	N_2O_5	$Bi_2O_3 : N_2O_5$
34	9°		31.2	23.9	26.7	88.2	1 : 3.3[0]
15	20°	*B*	32.8	24.8	30.1	98.6	1 : 3.2[8]
35	30°	*E*	34.2	26.4	33.6	112.3	1 : 3.3[4]
44	50°	*H*	36.9	28.9	41.8	148.4	1 : 3.5[5]
45	64°		40.6	31.1	55.5	183.1	1 : 3.3[0]
40	65°	*J*	40.8	31.6	57.2	190.8	1 : 3.3[4]
46	75.5°	*K*	45.4	34.6	87.9	288.4	1 : 3.2[8]
52	72°		45.9	35.6	96.0	327.0	1 : 3.4[5]

Mit diesen Punkten ist die Quadrupelkurve auf Fig. 16 konstruiert.

Da S_{10} sich bei 75.5° durch Anfuhr von Wärme zersetzt in B_{1-1-1} und eine Flüssigkeit (S. 354), so ist *K* ein Temperaturmaximumpunkt.[1] Um diesen Punkt zu verwirklichen, wurde S_{10} in einer geschlossenen Flasche bei 75.5° erwärmt, bis ein Teil des Salzes zersetzt und also eine Lösung neben B_{1-1-1} und S_{10} entstanden war. Danach wurde die Flasche einige Zeit unter Schütteln auf einer Temperatur von 75.5° gehalten, um Gleichgewicht zu erhalten. An diesem Maximumpunkte mufs die Quadrupelkurve eine mit der Temperatur rückgängige Richtung haben. Es wurde versucht, auch auf diesem zweiten Zweig der Quadrupelkurve[2] einen Punkt zu bestimmen. Die Lösung mufs noch stärker werden an Bi_2O_3 und N_2O_5. Dafür wurde bei dem Komplex B_{1-1-1} und S_{10} mit dessen Gleichgewichtslösung etwas S_3 gebracht, weil dieses Salz

[1] Schreinemakers hat diese Notwendigkeit bewiesen in *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 75.

[2] In binären Systemen wird die Tripelkurve diesseits und jenseits des wahren Schmelzpunktes (auch ein Maximumpunkt der Temperatur) als erster und zweiter Zweig unterschieden. Vorbei dem Druckmaximumpunkt fängt dann der dritte Zweig der Tripelkurve an.

hier wasserentziehend wirken kann, und darauf die Flasche geschüttelt, langsam abgekühlt bis 72° und bei dieser Temperatur einige Stunden geschüttelt. Die Analyse der Lösung ergab wirklich eine Zunahme der Konzentration und entsprach also einem Punkte vorbei *K* bei einer drei Grade niedrigeren Temperatur. Man darf also wohl annehmen, dafs noch B_{1-1-1} und S_{10} als feste Phasen anwesend waren, obgleich es nicht gelang, dieselbe unter dem Mikroskope zu unterscheiden. Denn obgleich der Objekttisch auf 72° erwärmt war, bildete das Salz mit der Mutterlauge fast gleich eine feste Masse.

Auf dieselbe Weise wurde versucht, einen zweiten Punkt auf diesem rückgängigen Zweige bei 68° zu verwirklichen. Dafür wurde operiert, wie auf S. 357 unter a beschrieben ist. Jedoch es wurde jetzt eine neue feste Phase gefunden, welche aus anderen gut gebildeten Krystallen bestand, mit einem Auslöschungswinkel von 40° (und also verschieden von S_{10}, B_{1-1-1}, $B_{6-5-8(9)}$ und B_{10-9-7}). Sie hatten die Zusammensetzung B_{1-2-2} und sind S. 358 schon beschrieben.

Die Tabelle XV zeigt, dafs der Gehalt an Bi_2O_3 in der Lösung mit der Temperatur stark zunimmt, was noch deutlicher wird, wenn die Zunahme für die Temperaturintervalle der Versuche berechnet wird:

Temperaturintervall:	Bi_2O_3 mehr gelöst für 1° Temperaturerhöhung:
9—20°	0.3 Mol.
20—30°	0.35 „
30—50°	0.41 „
50—64°	1.0 „
64—65°	1.7 „
65—75.5°	3.0 „

Auf dem rückgängigen Zweig der Quadrupelkurve nimmt die gelöste Menge, als die Temperatur fällt, ab:

75.5°—72° 2.3 Mol.

Dagegen ändert sich das Verhältnis der Salpetersäure zum Wismutoxyd in der Lösung mit der Temperaturzunahme so wenig, dafs die Differenzen durch die Versuchs- und Analysefehler verdeckt werden. (Siehe die letzte Spalte in Tab. XII.) Es scheint, als ob die Salpetersäure im Verhältnis zum Bi_2O_3 erst zunimmt von 1 : 3.3° bei 9° bis 1 : 3.5⁶ bei ±50°, dann wieder abnimmt bis 1 : 3.2⁸ im Temperaturmaximum und darauf wieder steigt (1 : 3.4⁶ bei 72°).

Quadrupelkurve mit den festen Phasen S_{10} und S_3.

Aufser den schon bestimmten Punkten *C* und *L* wurden noch zwei Punkte, bei 11.5° und 50° bestimmt.

Tabelle XVI.

Versuch	Temp.	Punkt	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Gel. in 1000 Mol. H_2O Bi_2O_3	Gel. in 1000 Mol. H_2O N_2O_5	Verhältnis $Bi_2O_3 : N_2O_5$
47	11.5°		25.36	52.57	44.5	39.6	$1 : 8.9^1$
29	20°	*C*	27.85	51.02	51.0	405.4	$1 : 7.9^1$
48	50°		32.22	49.29	66.5^6	444.2	$1 : 6.6^4$
42	65°	*L*	35.73	47.02	80.0	454.4	$1 : 5.6^8$

Diese Quadrupelkurve findet über 65° bald ihr Ende durch das Auftreten einer neuen Phase, S_4 (S. 391), wie sich aus den folgenden Betrachtungen ergeben wird.

Die Löslichkeit des Wismutoxyds nimmt mit der Temperatur zu, indem der Gehalt an Salpetersäure zu gleicher Zeit zunimmt, jedoch nimmt die Salpetersäure im Verhältnis ab, denn von 11° bis 65° fällt das Verhältnis 1 : 8.9 (Punkt 47 bei 11.5°) auf 1 : 5.7 (Punkt 42 bei 65°).

§ 4. Das Temperaturmaximum auf der Quadrupelkurve mit den festen Phasen B_{1-1-1} und S_{10}.

Schreinemakers[1] hat früher angezeigt, dafs die Lösung in einem ternären System, die mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht ist, und wo ein Temperaturmaximum auftritt, auf der Linie liegen mufs, welche die beiden Punkte verbindet, welche die Zusammensetzung der festen Phasen graphisch vorstellen.

In unserem Falle ist *K* ein solcher Punkt, und müssen *K*, S_{10} und Punkt β (der dem Salze B_{1-1-1} entspricht) in einer geraden Linie liegen, was auch wirklich stattfindet. (Siehe Fig. 16.)

Im allgemeinen kann *K* zwei verschiedene Lagen haben, woraus ein verschiedenes Verhalten der beiden Salze erfolgt.

1. Der Punkt *K* kann auf der Linie $S_{10}\beta$ zwischen S_{10} und B_{1-1-1} (β) liegen. Stellen wir hier diesen Fall, dann könnte die Lösung in *K* (L_k) entstehen aus S_{10} und B_{1-1-1}. Die Reaktion in diesem Punkte würde dann bei Wärmezufuhr sein:

$$S_{10} + B_{1-1-1} \longrightarrow L_k.$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 75.

Bei Anfuhr von Wärme schmelzen also beide Salze zu einer Flüssigkeit. K ist dann der gemeinschaftliche Schmelzpunkt der beiden Salze und die Quadrupelkurve, welche durch K geht, nennt man Schmelzkurve.

Ein Beispiel davon fanden BAKHUIS ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS[1] im System [$FeCl_3$, HCl, H_2O] und fand SCHREINEMAKERS[2] in verschiedenen Systemen von Eis und Doppelsalzen.

2. Der Punkt K kann auf der Verlängerung der Linie liegen, wie in dem untersuchten Fall. Da hier S_{10} zwischen B_{1-1-1} und K liegt, kann S_{10} sich spalten in B_{1-1-1} und der Lösung (L_k), die durch den Punkt K graphisch vorgestellt wird. Daher wird die Reaktion:

$$S_{10} \longrightarrow B_{1-1-1} + L_k.$$

Bei Zufuhr von Wärme mufs S_{10} in die Lösung L_k übergehen, unter Absetzung von B_{1-1-1}, wie es auch beobachtet ist. In diesem Fall ist Punkt K ein Umsetzungspunkt, und die Quadrupelkurve eine Umsetzungskurve.

Betrachtet man im allgemeinen die Umsetzung einer festen Phase (F) in eine andere feste Phase neben Flüssigkeit (L), so kann man drei Fälle unterscheiden:

a) Ternäre $F \longrightarrow$ Ein Komponent $+ L$
b) Ternäre $F \longrightarrow$ Binäre Phase $+ L$
c) Ternäre $F \longrightarrow$ Ternäre Phase $+ L$

Ein Beispiel von a liefert die Zersetzung von Karnallit[3] bei 167.5°

$$MgCl_2.KCl.6H_2O \longrightarrow KCl + L.$$

Ein Beispiel von b liefert die Zersetzung von BAKHUIS ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS[4]

$$FeCl_3.HCl.6H_2O \longrightarrow FeCl_3.6H_2O + L.$$

Vom dritten Fall war bis jetzt noch kein Beispiel bekannt. Herr RUTTEN fand es im untersuchten System:

$$Bi_2O_3.3N_2O_5.10H_2O \longrightarrow Bi_2O_3.N_2O_5H_2O + L.$$

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 588.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 73.
[3] VAN'T HOFF und MEYERHOFER, Math. Nat. Mitt. Berlin 1897.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 588.

Betrachten wir jetzt etwas näher die Isothermen mit B_{1-1-1} und mit S_{10} als feste Phase, welche in der Nachbarschaft des Temperaturmaximums liegen.

Jede Isotherme mit S_{10} als feste Phase besteht theoretisch aus einer geschlossenen Kurve, welche den Punkt S_{10} einschliefst. Dasselbe gilt für die feste Phase B_{1-1-1}, wie durch die schematische Figur 17 vorgestellt wird. Experimentell sind diese ganz geschlossenen Isothermen bis jetzt nur in einem einzigen System (Ternäre Verbindung von $FeCl_3.HCl.4H_2O$, Lösung und Dampf) durch ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS verwirklicht. Gewöhnlich ist ein Teil dieser Isothermen labil, wie auch in dem untersuchten System. (In Fig. 17 durch punktierte Linien angegeben).

Zweig II von der Isotherme bei 20° (Fig. 16 und 17) ist also ein Teil einer geschlossenen Kurve, welche den Punkt, der B_{1-1-1} vorstellt (Fig. 17), umgiebt, und Zweig III ein Teil einer geschlossenen Kurve, welche den Punkt S_{10} umgiebt. Diese zwei Kurven schneiden einander in zwei Punkte, *B* und einen anderen (in Fig. 17 angegebenen) Punkt B_1, der labiler und wahrscheinlich experimentell nicht zu verwirklichen ist. Dasselbe gilt fast[1] für alle Isothermen bei verschiedenen Temperaturen unter der Maximumtemperatur der Quadrupelkurve. In der schematischen Fig. 17 sind vier Isothermen gezeichnet. Die geometrische Lage der Schnittpunkte bildet die Quadrupelkurve (wo $S_{10} + B_{1-1-1} + Liq +$ Dampf Gleichgewicht machen). Ist jedoch die Maximumtemperatur 75.5° erreicht, dann berühren sich die beiden Kurven; die zwei Schnittpunkte der zwei Isothermen fallen in einem Punkt zusammen (in unserem Falle Punkt *K*). Wie Fig. 17 zeigt, liegt die Isotherme von S_{10} bei 75.5° ganz innerhalb der Isotherme von B_{1-1-1}, und berührt die letztgenannte auf der konkaven Seite.

Bei Temperaturen über die Maximumtemperatur berühren oder schneiden sich die beiden Isothermen nicht mehr; die von S_{10} liegen ganz innerhalb denjenigen von B_{1-1-1}. Über 75.5° kann also keine Lösung mit der festen Phase S_{10} im Gleichgewicht sein, sei es dann

---

[1] Es gilt nicht für alle Temperaturen, denn wenn die Temperatur dem Maximum nahet, sind die beiden Schnittpunkte wohl zu verwirklichen, indem ein Teil der rückgängigen Quadrupelkurve zu verwirklichen ist. So wurde z. B. jenseits von Punkt *K* ein Punkt der Quadrupelkurve bei 72° bestimmt, indem doch zwischen *J* (65°) und *K* (75.5°) ebenso ein Punkt diesseits von *K* bei 72° bestehen mufs. Die beiden Endpunkte von Zweig III bei 72° sind also Punkte einer und derselben Quadrupelkurve.

im labileren Zustande. Wird dieser gestört, dann geht diese Phase in B_{1-1-1} über, indem zu gleicher Zeit die Flüssigkeit ihre Zusammensetzung ändert.

Es ist jetzt auch klar, dafs S_{10} keinen Schmelzpunkt besitzt, sei es dann im labileren Zustande, da S_{10} bei dieser Schmelzung innerhalb der Isotherme von B_{1-1-1} liegen würde. Statt eines Schmelzpunktes tritt hier also ein Zersetzungspunkt auf.

§ 5. Die nicht näher untersuchten Gebiete.

Aufser den Zweigen I—IV der Isothermen und den zwei Quadrupelkurven können noch andere Zweige und andere Quadrupelkurven untersucht werden, z. B. mit den neu entdeckten Salzen S_4 und B_{1-2-2}. Auch sind noch nicht entdeckte Salze möglich, Hydrate und Anhydride.

Diese Isothermen müssen allerdings ein kleines Temperaturgebiet einnehmen. Darüber läfst sich jetzt nichts Sicheres vorhersagen, doch ist es wohl möglich, in Anschliefsung an das Bekannte, ein Bild wie in Fig. 18 zu entwerfen, das bei fortgesetzter Untersuchung als Leithypothese nützlich sein kann.

Fig. 18 stellt einen Teil von Fig. 16 vor.[1] Es sind darin angenommen drei Quintupelpunkte *N*, *M* und *Q*. In *N* sind drei feste Phasen S_{10}, S_4, S_3 mit Flüssigkeit (*L*) zusammen; die fünfte Phase (Dampf) ist fortgelassen, wie überall. Die Reaktion in diesem Punkte wird derart sein, dafs S_4 entstehen kann aus S_{10} und S_3. Da das Gleichgewicht mit S_{10} und S_3 als feste Phasen bei niedrigeren Temperaturen gefunden ist, darf man stellen:

$$S_{10} + S_3 \longrightarrow S_4.$$

Es bestehen also:

Bei niedrigerer Temperatur		$S_{10} + S_3 + L$	Kurve *NC*
„ höherer	„	$S_{10} + S_4 + L$	Kurve *NM*
„ „	„	$S_4 + S_3 + L$	Kurve *NW*

Die Kurve, welche von *N* aus nach niedrigeren, und also von *C* aus nach höheren Temperaturen laufen mufs, ist schon bestimmt worden. (Quadrupelkurve mit S_{10} und S_3, S. 394). Die Kurve *NW*

[1] Die nämlichen Buchstaben und Folgenummern sind benutzt. Die Pfeilchen neben den Linien geben die Richtung an, worin die Temperatur wächst.

geht von N nach höheren Temperaturen, und endet irgendwo in einem neuen Quintupelpunkt. Bezüglich der Richtung der Kurve NW kann bemerkt werden, daſs dieselbe unter dem Punkt 53 laufen muſs, weil S_4 dort die feste Phase ist und dieser Punkt also im Gebiete von S_4 liegen muſs. Die Kurve NM, die ebenso von N aus nach höheren Temperaturen geht, muſs irgendwo in einen Quintupelpunkt M enden. Im Zusammenhang mit der beim Versuch 55 aufgetretenen neuen festen Phase B_{1-2-2} können dann mit einander in Gleichgewicht sein:

$$S_{10},\ S_4,\ B_{1-2-2} \text{ und } L.$$

Es ist jetzt die Frage, welche Reaktion in diesem Quintupelpunkt stattfinden kann. Wenn der Punkt M, der irgendwo in der Nachbarschaft von Punkt 55 (jedoch an dessen linker Seite) liegen muſs, mit dem Punkte, der die Zusammensetzung B_{1-2-2} angiebt, verbunden wird, so schneidet diese Linie die Linie, welche die Punkte S_{10} und S_4 verbindet. Nach SCHREINEMAKERS' Methode ist hieraus abzuleiten, daſs die Flüssigkeit in M mit dem Salze B_{1-2-2} aus den zwei Salzen S_{10} und S_4 entstehen kann. Da auch angenommen ist, daſs das System mit S_{10} und S_4 als feste Phasen bei Temperaturen auftritt, die niedriger sind als die Temperatur des Quintupelpunktes, so darf man für die Reaktion annehmen:

$$S_{10} + S_4 \longrightarrow L + B_{1-2-2}.$$

Von diesem Punkte M aus gehen also die Quadrupelkurven:

Nach niedrigerer Temperatur	$S_{10} + S_4 + L$	Kurve MN
„ höherer „	$S_{10} + B_{1-2-2} + L$	Kurve MQ
„ „ „	$S_4 + B_{1-2-2} + L$	Kurve MR

Die Quadrupelkurve MN ist schon bekannt.

MR endet irgendwo in einem neuen Quintupelpunkt und liegt unter Punkt 55, weil dieser Punkt im Gebiete von B_{1-2-2} liegen muſs. MQ muſs im Quintupelpunkt Q enden, mit den festen Phasen

$$S_{10},\ B_{1-1-1},\ B_{1-2-2},\ L.$$

Ganz nach derselben graphischen Methode, wie oben beschrieben ist, leitet man für die Reaktion in Q ab:

$$S_{10} + B_{1-2-2} \longrightarrow B_{1-1-1} + L.$$

Von Q aus gehen also die Quadrupelkurven:

Nach niedrigerer Temperatur	$S_{10} + B_{1-1-2} + L$	Kurve QM
„ höherer „	$S_{10} + B_{1-1-1} + L$	Kurve QK
„ „ „	$B_{1-1-1} + B_{1-2-2} + L$	Kurve QP

Wir sehen also, dafs die Temperatur auf der Kurve QB, von Q aus, erst steigt bis zum Punkte K (dem Temperaturmaximum), und danach fällt.

Es ist beachtenswert, dafs die Quintupelpunkte N, M und Q, falls sie bestehen, bei Temperaturen liegen, die sehr wenig von einander verschieden sind. Nennt man dieselben T_N, T_M, T_Q, und beachtet man, dafs die Quadrupelkurve CN bis 65° bestimmt ist, und der Punkt N noch nicht erreicht war, so liegt N bei einer Temperatur (T_N) etwas höher als 65°. Diese Temperatur mufs jedoch niedriger sein als T_M, weil die Temperatur entlang der Kurve NM in der Richtung nach M wächst.

Über T_M giebt Punkt 55 (bei 68° bestimmt) einige Anweisung. Er gehört im Gebiete B_{1-2-2} einer Isotherme an, welche auf der Kurve MR enden mufs. Auf dieser Quadrupelkurve wächst die Temperatur in der Richtung von R, so dafs T_M unter 68° gelegen sein mufs. So mufs dann daraus folgen:

$$65^0 < T_N < T_M < 68^0$$

Zwischen 65° und 68° müssen die Temperaturen auf der Kurve NM beschränkt sein.

Die Temperatur des Quintupelpunktes Q mufs unter 72° (weil die Temperatur auf der Kurve QK in der Richtung von Q fällt), und über die Temperatur des Quintupelpunkes M liegen. Also ist:

$$65^0 < T_N < T_M < T_Q < 72^0$$

Die Isothermen, die B_{1-1-1}, S_{10} und S_3 als feste Phasen haben, sind in Fig. 18 fortgelassen. Im Gebiete von S_4 sind dagegen zwei Isothermen (punktiert) gezeichnet, von 75° und von 80°, weil auf diesen die Punkte 53 und 54 bestimmt sind. Sie können nicht auf der Kurve MN enden, denn auf dieser ist die Temperatur zwischen 65° und 68°. Sie müssen die Quadrupelkurven MR und NW schneiden, und ungefähr die Richtung haben, welche die Figur anweist. Damit ist also die Lage der zwei bestimmten Punkte 53 und 54 erklärt. Die Lage von 51 bleibt jedoch unerklärt.

§ 6. **Graphische Vorstellung der Gleichgewichte im Raume.**

In Fig. 16 sind Isothermen für verschiedene Temperaturen gezeichnet. Wenn man für die Temperatur etwa die Richtung senkrecht auf die Fläche des Dreiecks wählt, so bekommt man eine graphische Vorstellung im Raume innerhalb eines dreieckigen Prismas (Fig. 19).[1] In dieser Figur sind drei Gebiete *A*, *B*, *C* (Tripelflächen) konstruiert, durch die Zweige II, III und IV der Isothermen gebildet, zwischen den Temperaturen von 9° und 75.5°. Die Figur stellt also nur die Gebiete vor, wo B_{1-1-1}, S_{10}, und S_3 als feste Phasen erscheinen. Die Isotherme von 9° liegt in der Vorderfläche des Prismas. Die punktierte Linie (*a' a d d'*) stellt die Isotherme bei 20° vor. Die Isotherme von 75.5° liegt in der Hinterfläche des Prismas; der Punkt *b* ist das Temperaturmaximum (75.5°), wo das Gebiet *B* endet. Die Kurven *p a b c* und *q d e* sind die Quadrupelkurven. Die erste (B_{1-1-1} und S_{10} als feste Phasen) geht von *p* bei 9° nach dem Temperaturmaximum Punkt *b* und dann wieder zurück; sie ist nicht weiter verfolgt als bis *c* (72°). Die zweite (S_{10} und S_3 als feste Phasen) *q d e* geht von *q* bei 9° und ist nicht weiter verfolgt als bis *e*. Wie S. 399 aus einander gesetzt ist, mufs die erste Quadrupelkurve wahrscheinlich in der Nähe von *c* in einem Quintupelpunkt enden, wo vielleicht B_{1-2-2} auftritt; ebenso mufs die zweite Quadrupelkurve wahrscheinlich in der Nähe von *e* in einem anderen Quintupelpunkt enden, wo vielleicht S_4 auftritt. Weil diese Gebiete noch nicht bekannt sind, ist die Figur abgebrochen zwischen *c* und *e*, es fehlt also da noch ein kleiner Teil des Gebietes *B*, wo S_{10} die feste Phase ist.

Das Gebiet *A*, wo B_{1-1-1} die feste Phase ist, ist bis 75.5° gröfstenteils bekannt geworden, jedoch seine Begrenzung an der linken Seite der Fig. 18 durch die Gebiete von B_{1-1-2}, $B_{6-5-8(9)}$ (und von diesen durch B_{2-1-1}) ist noch zu unvollständig oder noch nicht bekannt. Diese Gebiete sind in der Figur nicht abgebildet, sie liegen bei den niedrigen Konzentrationen und bedecken für einen Teil, oder fallen fast zusammen mit dem Gebiete *A* oder mit einander; denn B_{1-1-2}, die labilere feste Phase, kann sich unter der Lösung in die stabileren Phasen B_{1-1-1} oder B_{6-5-9} umsetzen, wobei die Lösung sich nur wenig verändert.

---

[1] Fig. 19 ist eine Abbildung eines in Gips ausgeführten Modells. Es ruht auf einem Fufsgestell.

Vom Gebiete *C*, wo S_8 die feste Phase ist, ist nur ein Teil bekannt, 1. weil die Grenzen der Isothermen an der rechten Seite der Figur noch nicht bekannt sind, 2. weil die Quadrupelkurve mit S_8 und S_4 noch nicht bestimmt ist. Die Isothermen sind nicht weiter fortgesetzt als bis zum Punkte *d'* (Fig. 19 = Punkt *D* auf Fig 16), wo die Lösung die Stärke von 1 Mol. N_2O_5 auf nur 1 Mol. H_2O erreicht. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dafs, aus noch stärkeren Salpetersäurelösungen, ein festes Salz S_2 oder S_1 oder das Anhydrid S_0 in Gleichgewicht sein kann. Jedenfalls mufs das Gebiet von S_8 enden und in ein anderes Gebiet übergehen, bevor das System erreicht wird, das auf der rechten Prismaseitenfläche liegen mufs, und nur Bi_2O_3 und N_2O_5 enthält.

Die Fig. 18 macht übersichtlich:

1. dafs die Löslichkeit von B_{1-1-1} ziemlich regelmäfsig zwischen 9^0 und 75.5^0 mit der Stärke der Lösung an Salpersäure steigt, jedoch nach dem Temperaturmaximum wieder etwas fällt;

2. dafs die Löslichkeit von S_{10} zwischen denselben Temperaturen mit der Zunahme an Salpetersäure erst stark fällt, durch ein Minimum hingeht und dann wieder stark steigt, bis S_8 die feste Phase wird;

3. dafs die Löslichkeit von S_8 mit der Zunahme der Lösung an Salpetersäure erst stark fällt. Ob sie bei *d'* vorbei durch ein Minimum geht, ist noch unbekannt.

Die graphische Vorstellung der aus den Beobachtungen abgeleiteten Tripelflächen und Quadrupelkurven in einem gleichseitigen dreieckigen Prisma erlaubt die Vorhersagung einer ganzen Reihe von Gleichgewichtsfällen. Nach den durch Roozeboom und Schreinemakers zuerst angegebenen graphischen Ableitungen kann man z. B. finden,[1] welche feste Phase auftreten und welche Zusammensetzung die Lösung bekommen wird, wenn man eine gewisse Menge des neutralen Salzes S_{10} mit zunehmenden Mengen Wasser behandelt, bei jeder Temperatur zwischen 9^0 und 75.5^0; so auch, wenn man eine gewisse Menge des basischen Salzes (mit oder ohne Mutterlauge) mit zunehmenden Mengen Salpetersäure einer gewissen Stärke behandelt. Ebenso kann man aus Fig. 16 ableiten, welche Gemische (Komplexe) von Bi_2O_3, N_2O_5 und H_2O bei einer gewissen Temperatur zu der Absetzung von einer oder von zwei der oben be-

[1] Man kann dafür Fig. 16 benutzen.

schriebenen festen Phasen[1] führen kann und welche Änderungen dieser Komplex bei steigenden und bei fallenden Temperaturen erfahren wird. Und so noch viele andere Ableitungen. Nachdem, während dieser Untersuchung, die Kenntnis von Isothermenpunkten Fortschritte machte, sind solche Ableitungen von Herrn RUTTEN oft gemacht, um neue Punkte zu verwirklichen.

Die Isothermenzweige über 75.5° sind noch nicht bestimmt. Diese Bestimmung wird in der Ausführung noch gröfsere Beschwerde mit sich bringen, was die Trennung der Phasen und die Erkennung der festen Phasen anbetrifft.

Schliefslich mache ich auf die grofse Übereinstimmung aufmerksam, welche dieses System mit dem von HOITSEMA untersuchten hat, worin $HgO.3SO_3$, $(HgO)^3(SO_3)^2$, $HgO.SO_3.H_2O$, und $HgO.SO_3$ die festen Phasen waren. Zwischen den Temperaturen 25° und 50° haben die Isothermenzweige eine ähnliche Form.[2]

Fünfter Abschnitt.

Schlussfolgerungen.

I. Neutrale Salze des Wismutnitrats.

Das längst bekannte Salz mit 10 Mol. $H_2O(S_{10})$ hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 75.5 in ein basisches Salz, worin das Verhältnis der 3 Komponenten Bi_2O_3, N_2O_5 und $H_2O = 1:1:1$ ist, und in eine Lösung.

Neu gefunden sind die Salze mit $4H_2O$ (Krystalle, Fig. 3) und mit $3H_2O$ (Krystalle Fig. 1). Das letzte ist das einzige der bis jetzt bekannten salpetersauren Wismutsalze, welche regular krystallisiert. Bereitet aus S_{10} oder Bi_2O_3 mit wasserfreier Salpetersäure.

II. Basische Salze.

a) Ein neues Salz ist aufgefunden, worin das Verhältnis der Komponenten sehr wahrscheinlich ist $= 1:2:2$. (Krystalle Fig. 4 schematisch.)

b) Salz 1—1—2. Es ist bestätigt, dafs dieses Salz das erste Zersetzungsprodukt ist von 1—3—10 durch verhältnismäfsig viel Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur. Krystallinische perlmutterartige Schüppchen. Löslich in viel Wasser zu

[1] Also ein Punkt einer Tripelkurve oder einer Quadrupelkurve.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 651.

einer labilen Lösung. Geht unter Wasser oder unter genügend verdünnter Salpetersäure über in eines der folgenden basischen Salze, abhängig von Temperatur und Konzentration (siehe S. 374—377 und Tab. IX.)

c) Salz 1—1—1. Wenn aus den Schüppchen 1—1—2 entstanden, so krystallisiert es in (wahrscheinlich) monoklinen Krystallen mit einem Auslöschungswinkel von 10—15° (Fig. 5 und 6). Diese gehen in Berührung mit der Mutterlauge mit der Zeit teilweise in hexagonale Prismen über, Fig. 7 u. 8. Wenn aus dem neutralen Salze 1—3—10 durch Erhitzung bei 75.5° entstanden, so krystallisiert es nur in diesen hexagonalen Prismen (Fig. 8).

d) Salz 6—5—8(9). Setzt sich ab aus der wässerigen Lösung der Schüppchen (*b*) nach 1—2 Tagen, bei der gewöhnlichen Temperatur. Die Krystalle sind höchst wahrscheinlich rhombisch, mit einem Auslöschungswinkel von 90°. (Fig. 10 *a* und *b*.)

Es entsteht auch, wenn die Schüppchen bei der gewöhnlichen Temperatur mit der Mutterlauge von einer bestimmten Verdünnung in Berührung bleiben und sich umsetzen (Fig. 9). Aus dem neutralen Salze (1—3—10) entsteht es bei Erwärmung mit viel Wasser (z. B. 24 Teile), bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist. (Fig. 10 b.)

e) Salz 10—9—7. Ist erhalten aus dem neutralen Salze 1—3—10 durch Einwirkung von gewissen Mengen Wasser bei höheren Temperaturen (± 70°, Tab. IX, S. 376). Rhombische Krystalle mit einem Auslöschwinkel von 90° (Fig. 12). Die Zusammensetzung jedoch kann auch anders gedeutet werden (S. 377).

f) Salz 2—1—1. Erhalten als krystallinisches Endprodukt der Einwirkung von kochendem Wasser auf die neutralen oder basischen Salze. (Fig. 15.)

g) Die basischen Salze 5—4—9, 4—3—9, 5—3—8, 5—3—6 u. s. w., früher durch Becker, Janssen u. a. angenommen, sind nicht wieder gefunden. Ihre Formeln müssen Analysefehlern und zu langem Auswaschen oder zu starkem Trocknen zugeschrieben werden.

h) Die Salze 1—3—10 und 1—1—2 verhalten sich bei der Entwässerung auf ± 15° nicht wie die krystallinischen Hydrate, z. B. von Na_2CO_3, $CaCl_2$ u. s. w. Sie verlieren Wasser in kontinuierlicher Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck. Eine Betrachtung darüber kommt vor S. 363—365.

III. Gleichgewichtszustände.

Eine Anzahl Lösungen wurden bestimmt, die sich bei den Temperaturen von 9°, 20°, 30°, 65°, 75.5° mit den Salzen 1—3—10, 1—3—3, 1—1—2 und 1—1—1 (als feste Phase) oder mit zwei derselben in Gleichgewicht gestellt hatten.

Damit wurden in graphischer Vorstellung konstruiert:

1. vier Isothermen (Tripelkurven) mit vier Zweigen, indem jeder Zweig die Lösungen angiebt, die mit einer der festen Phasen, 1—1—2, 1—1—1, 1—3—10 und 1—3—3 in Gleichgewicht sind;

2. zwei Quadrupelkurven, zwischen den Temperaturgrenzen 9° und 75.5°, welche die Lösungen angiebt, die mit zwei festen Phasen 1—1—1 und 1—3—10 und mit 1—3—10 und 1—3—3 in Gleichgewicht sind.

Mit Hilfe dieser Isothermen und Quadrupelkurven wurden in graphischer Vorstellung (in einem gleichseitigen dreieckigen Prisma) konstruiert:

3. drei Tripelflächen für die Gebiete der Lösungen, welche zwischen den Temperaturgrenzen 9° und 75.5° mit den festen Phasen 1—1—1, 1—3—10 und 1—3—3 in Gleichgewicht sind. Diese Gebiete werden durch die Quadrupelkurven begrenzt und also getrennt.[1]

Von der Tripelfläche mit dem neutralen Salze 1—3—4 wurden nur einzelne Punkte bestimmt. Quintupelpunkte wurden nicht bestimmt.

Die Frage ist erörtert, welche neue Tripelflächen, Quadrupelkurven und Quintupelpunkte möglicherweise noch auftreten können.

Aus dieser graphischen Vorstellung wurde abgeleitet, wie die Löslichkeit und wie die Bildung der neutralen und basischen Salze von der Temperatur und der Konzentration (an N_2O_5) der Lösungen abhängt.

---

[1] Die Tripelfläche mit 1—1—2 als feste Phase und die Quadrupelkurve mit 1—1—2 und 1—1—1 als feste Phasen wurden nicht konstruiert, weil dazu zu wenig oder keine Beobachtungen vorlagen.

Litteraturverzeichnis.

Nr.	Jahr	
1.	1681.	LEMERY, *Cours de Chymie.*
2.	1812.	BERZELIUS, *Ann. Phys.* von Gilbert **40**, 286.
3.	1821.	GROUVELLE, *Ann. Chim. Phys.* [2] **19**, 141.
4.	1838.	DUFLOS, *Schweigger's Journ.* **68**, 191.
5.	1836.	HERBERGER, *Repert. Pharm.* **55**, 289.
6.	1836.	BUCHNER, ebendas. **55**, 306.
7.	1837.	JACQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.* **66**, 113.
8.	1839.	GRAHAM, *Ann. Pharm.* **29**, 16.
9.	1843.	FRÉMY, *Journ. Ch. et Pharm.* **1843**, 30.
10.	1844.	HEINTZ, *Pogg. Ann.* **63**, 83.
11.	1844.	DULK, *Repert. Pharm.* [2] **33**, 1.
12.	1848.	GLADSTONE, *Journ. prakt. Chem.* **44**, 179.
13.	1848.	HEINTZ, ebendas. **45**, 105.
14.	1848.	BECKER, *Arch. Pharm.* [2] **55**, 31.
15.	1848.	BECKER, ebendas. [2] **55**, 129.
16.	1851.	JANSSEN, ebendas. [2] **68**, 1.
17.	1851.	JANSSEN, ebendas. [2] **68**, 129.
18.	1851.	WIGGERS, *Canstatt's Jahresber.* **1851**, 105.
19.	1852.	LAURENT, *Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 353.
20.	1854.	JANSSEN, *Arch. Pharm.* [2] **77**, 241.
21.	1854.	JANSSEN, ebendas. [2] **78**, 1.
22.	1854.	BECKER, ebendas. [2] **79**, 1.
23.	1857.	BÉCHAMP u. ST. PIERRE, *Journ. Pharm. Chim.* [3] **32**, 330.
24.	1858.	LÖWE, *Journ. prakt. Chem.* **74**, 341.
25.	1865.	RUGE, ebendas. **96**, 115.
26.	1866.	LÜDDECKE, *Ann. Pharm.* **140**, 277.
27.	1874.	DITTE, *Compt. rend.* **79**, 956.
28.	1877.	YVON, *Bull. Soc. Chim.* **1877**, I, 491.
29.	1892.	ROUSSEAU u. TITTE, *Compt. rend.* **115**, 174.
30.	1894.	FISCHER u. GRÜTZNER, *Arch. Pharm.* **232**, 464.
31.	1898.	THOMS, *Ber. Pharm. Ges.* **8**, 119.

NB. Die Arbeiten 3, 7, 9, 23, 24, 29 und 30 sind nur der Vollständigkeit wegen aufgenommen. Der Inhalt ist von wenig Bedeutung.

Leiden, Anorganisches Universitäts-Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1902.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski:

„Einige Messungen an Gasketten."[1]

Von

EMIL BOSE.

Ich möchte mir erlauben, mit einigen kurzen Bemerkungen an die Arbeit des Herrn VINCENT CZEPINSKI „Einige Messungen über Gasketten"[2] anzuknüpfen, um zugleich einige unwesentliche Miſsverständnisse in der Auffassung meiner diesbezüglichen Arbeiten richtig zu stellen. Es ist als eine sehr erfreuliche Thatsache zu betrachten, daſs wir jetzt drei sehr weitgehend übereinstimmende Angaben haben,[3] welche bestätigen, daſs der normale Wert der Wasserstoff-Sauerstoffkette jedenfalls erheblich höher liegt als bisher angenommen wurde, nämlich nicht bei 1.08, sondern sicher über 1.12 Volt bei 25°. Diese drei übereinstimmenden Werte von WILSMORE, CZEPINSKI und mir selbst sind erreicht durch Einstellung der Gaskette vom Nullwert aus, d. h. auf dem Wege steigender elektromotorischer Kräfte. Sie sind demnach, da der Vorgang zeitlich langsam verläuft, als untere Grenzwerte anzusprechen. Es lag nahe, nun auch den Versuch zur Erreichung einer oberen Grenze zu machen; ich habe denselben ausgeführt und als oberen Grenzwert 1.154 Volt bei 25° angegeben; dazu ist zu bemerken, daſs diesem Werte natürlich nicht dieselbe Genauigkeit zugemessen

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 1.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 701; **38** (1901), 1; *Zeitschr. Elektrochem.* **7** (1901), 673 u. 817.

[3] WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 291.

werden darf, auf die der jetzt von drei Seiten gleichmäfsig erreichte untere Grenzwert Anspruch hat. Dementsprechend ist es sehr wohl möglich, dafs der wahre Wert, welcher der Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette bei 25° zukommt, dem unteren Grenzwerte erheblich näher liegt als dem oberen von mir gefundenen, und es ist daher mein Verfahren der Mittelbildung aus dem von mir erreichten unteren und oberen Grenzwert nur als ein rohes Mittel zu betrachten, um eine erste Annäherung an den wahren Wert zu erzielen.

In diesem Sinne möchte ich den Hinweis des Herrn Czepinski auf meinen oberen Grenzwert, welchen derselbe freundlicherweise seiner Arbeit voranstellt, abschwächen.

Weiterhin mufs ich aber auf ein kleines Mifsverständnis hinweisen, welches Herrn Czepinski in der Auffassung meiner Anschauungen untergelaufen ist. Herr Czepinski schreibt: „Bose sieht in diesen hohen Werten der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette nicht die freie Bildungsenergie des Wassers, sondern vielmehr die Änderung der freien Energie bei einem komplizierteren Vorgange.“ Die Sache liegt aber gerade entgegengesetzt, denn ich habe ausdrücklich an meinen Mittelwert zwischen oberer und unterer Grenze

$$E^{760}_{25} = 1.1392 \pm 0.0150 \text{ Volt}$$

die Bemerkung geknüpft,[1] dafs von den der Bildungswärme einer Gramm-Molekel Wasser entsprechenden 67510 cal., demnach 52654 ± 693 cal. frei verwandelbar sind, d. h. dafs die freie Bildungsenergie des Wassers diesen Wert von rund 52600 cal. besitzt. Ebenso deutlich habe ich mich an anderer Stelle ausgesprochen.[2] Was die Nebenreaktionen betrifft, auf welche sowohl Wilsmore's wie meine Resultate hinweisen, so hat man nur anzunehmen, dafs dieselben sich bis zur Erreichung des Gleichgewichtes abspielen und dafs nach Erreichung des Gleichgewichtes die Gaskette lediglich arbeitet unter Verbrauch der reinen Gase Wasserstoff und Sauerstoff, da die Gleichgewichtskonzentration der durch Nebenreaktionen irgend welcher Art entstandenen Produkte überhaupt nicht mehr geändert wird.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 13.

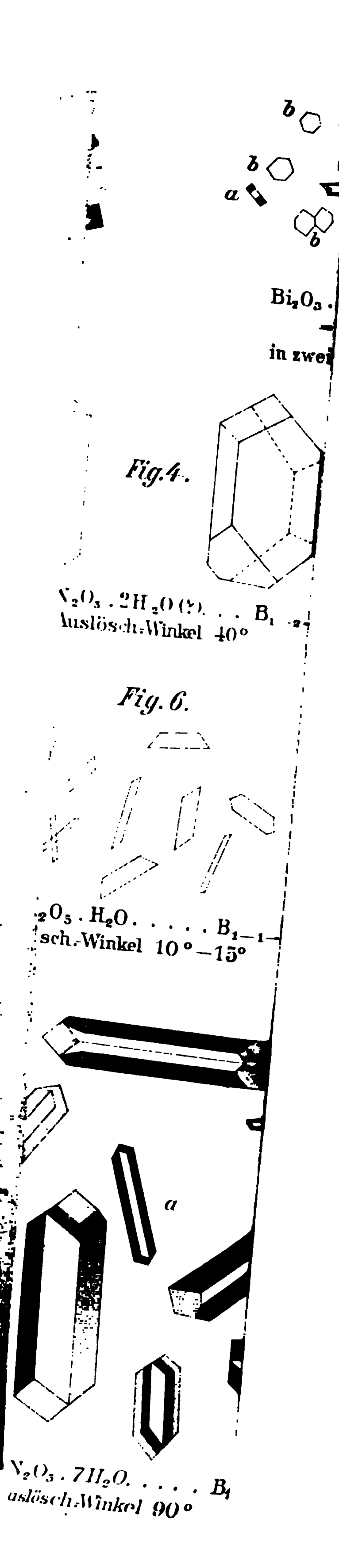
[2] Ebendas. **34** (1900), 742 f.

Ich wollte lediglich auf dieses kleine Mifsverständnis hinweisen, um nicht in den Verdacht zu kommen, dafs ich die Gaskette für ein irreversibles Element halte, nachdem ich gerade auch durch frühere Versuche,[1] wie ich glaube, streng nachgewiesen habe, dafs die Wasserstoff-Sauerstoffkette auch bei den hohen Werten vollkommen reversibel arbeitet. Welcher Art die Nebenreaktionen sind, welche die langsame Einstellung des Gleichgewichtszustandes veranlassen, darüber dürften erst sehr eingehende Untersuchungen Auskunft geben können.

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 7 (1901), 674.

Göttingen, physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1902.

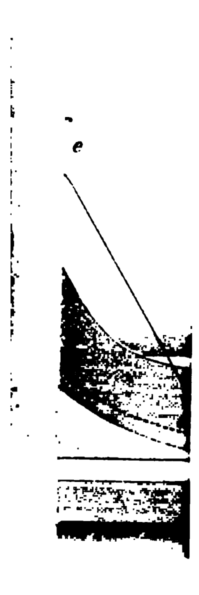


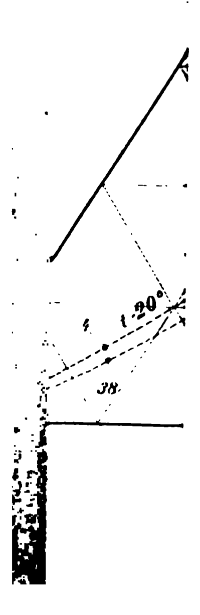
b
b
a
b
Bi2O3 .
in zwei
Fig.4.
V2O3 . 2H2O (?). . . B1
Auslösch.-Winkel 40°
Fig. 6.
2O5 . H2O B1-1
sch.-Winkel 10°–15°
a
V2O3 . 7H2O. B1
uslösch.Winkel 90°


UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

50°
30°








UN SITY
OF
CALIFORNIA

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 28, 29, 30.

Autorenregister.

L = Litteraturübersicht, B = Bücherbesprechung.

D.

K.

L.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

Y.

Z.

Sachregister

L = Litteraturübersicht; B = Bücherbesprechung.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

Q.

R.

S.

T.


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

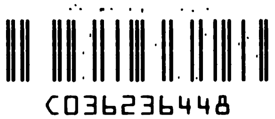











C036236448

